

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000489

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 003 143.6
Filing date: 21 January 2004 (21.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 February 2005 (11.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

25. 01. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 003 143.6

Anmeldetag: 21. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Kodak Polychrome Graphics GmbH,
37520 Osterode/DE

Bezeichnung: Strahlungsempfindliche Zusammensetzungen mit
mercaptofunktionalisierten, radikalisch polymerisier-
baren Monomeren

IPC: G 03 F 7/028

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

Kodak Polychrome Graphics GmbH
Case: 01296
u. Z.: H 3036 DE

VOSSIUS & PARTNER
PATENTANWÄLTE
SIEBERTSTR. 4
81675 MÜNCHEN

21. Jan. 2001

Strahlungsempfindliche Zusammensetzungen mit mercapto-funktionalisierten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren

Diese Erfindung betrifft strahlungsempfindliche negativ arbeitende Elemente, insbesondere Elemente, deren strahlungsempfindliche Beschichtung mercapto-funktionalisierte, radikalisch polymerisierbare Monomere enthält; die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ein Verfahren zur Bebilderung solcher Elemente.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers (mit Druckplattenvorläufer wird hier eine beschichtete Druckplatte vor dem Belichten und Entwickeln bezeichnet) weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende

Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten.

Bei konventionellen Platten wird ein Film, der die zu übertragende Information enthält, auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle, wobei ein Teil davon aus UV-Strahlung zusammengesetzt ist, belichtet. Falls ein positiver Druckplattenvorläufer verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht den Druckplattenvorläufer nicht angreift, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Über mehrere Jahrzehnte zeichneten sich positiv arbeitende kommerzielle Druckplattenvorläufer durch die Verwendung von alkalilöslichen Phenolharzen und Naphthochinondiazid-Derivaten aus; die Belichtung erfolgte mit UV-Strahlung.

Neuere Entwicklungen auf dem Fachgebiet von Lithographie-Druckplattenvorläufern stellten strahlungsempfindliche Zusammensetzungen bereit, die zur Herstellung von direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufern geeignet sind. Die digitale bild erzeugende Information kann zur Bebilderung des Druckformvorläufers mit einem Bild verwendet werden, ohne dass – wie bei konventionellen Platten üblich – die Verwendung eines Films erforderlich ist. Häufig handelt es sich bei diesen digital ansprechbaren Vorläufern um IR-empfindliche Vorläufer, die mittels IR-Laser bebildert werden.

UV-empfindliche bebilderbare Elemente, wie z.B. Lithographie-Druckplatten-vorläufer, sind beispielsweise in DE 44 18 645 C1, DE 195 25 050 C2 und EP 0 838 478 B1 beschrieben.

Bezüglich IR-empfindlicher bebilderbare Elemente wird beispielsweise auf DE 199 06 823 C2, EP 0 672 544 A1, EP 1 129 845 A2, US 5,491,046 A und US 6,391,524 B2 verwiesen.

Es ist bekannt, dass Mercaptoverbindungen, wie z.B. 3-Mercapto-1,2,4-triazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptoimidazol, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol oder 5-Mercapto-1-methyl-1H-tetrazol, in strahlungsempfindlichen Beschichtungen, die in Wellenlängenbereichen von UV bis IR empfindlich sind und die ausserdem radikalisch polymerisierbare Monomere enthalten, als Kettenüberträger eingesetzt werden können (siehe z.B. US 4,410,621, US 4,937,159, EP 0 889 363, US 2002/0025489 A1). In all diesen Fällen werden stets Zusammensetzungen beschrieben, in denen die Mercaptoverbindung und das polymerisierbare Monomer als getrennte Bestandteile in der Zusammensetzung eingesetzt werden.

In US 6,569,603 werden lichtempfindliche Zusammensetzungen beschrieben, deren polymere Bindemittel unter Verwendung von mercapto-substituierten Co-Monomeren hergestellt werden. Die Verwendung solcher mercapto-substituierter Monomere als polymerisierbare Monomer-Komponente in strahlungsempfindlichen Beschichtungen von bebilderbaren Elementen, wie Druckplattenvorläufern, wird nicht beschrieben.

In US 5,115,032 werden geruchsarme Verbindungen beschrieben, die durch Reaktion zwischen Thiolen und multifunktionellen C-C ungesättigten Verbindungen, deren C-C Doppelbindungen eine unterschiedliche Reaktivität besitzen müssen, synthetisiert werden. Diese Verbindungen werden dann in Anstrichen, Klebstoffen etc. verwendet.

In US 6,562,543 B2 werden Verbindungen mit ein oder zwei N-haltigen heterocyclischen Ringen mit einer Doppelbindung im Ring, Verbindungen mit primärer, sekundärer oder tertiärer Aminogruppe und Verbindungen mit einer Thiolgruppe als Stabilisator für strahlungsempfindliche Zusammensetzungen verwendet, die ein organisches Boratsalz als Initiator enthalten; durch den Stabilisator wird die thermische Zersetzung des Borates verhindert. Bei den Stabilisatoren mit Aminogruppe der Formel $R_5R_6R_7N$ oder mit Thiolgruppe der Formel R_8-SX können die Reste R_5-R_8 beliebig ausgewählt werden. Zur Strahlungsempfindlichkeit werden keine Aussagen gemacht.

Aufgabe der Erfindung ist es, strahlungsempfindliche Elemente bereitzustellen, die eine deutlich verbesserte Empfindlichkeit zeigen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein strahlungsempfindliches Element, umfassend

- a) einen unbehandelten oder vorbehandelten Träger und
- b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens ein polymeres Bindemittel, das in wässrig alkalischen Entwicklern löslich oder quellbar ist,
 - (ii) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer, das mindestens eine nicht-aromatische C–C-Doppelbindung und mindestens eine SH-Gruppe im Molekül enthält, und
 - (iii) einen strahlungsempfindlichen Initiator oder ein Initiatorsystem für radikalische Polymerisation.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente werden im Folgenden genauer erläutert.

Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem Alkylrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden, der vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, und insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Alkylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0

oder 1 Substituent), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NO₂, NR^{IV}₂, COOR^{IV}, SR^{IV} und OR^{IV}, aufweisen (R^{IV} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest). Die vorstehende Definition gilt auch für die Alkyleinheit eines Aralkylrestes und eines Alkoxyrestes.

Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem Alkenylrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit einer C-C Doppelbindung verstanden, der vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, und insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Alkenylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 oder 1 Substituent), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NO₂, NR^{IV}₂, COOR^{IV}, SR^{IV} und OR^{IV}, aufweisen (R^{IV} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest). Die vorstehende Definition gilt auch für einen Alkendiylrest.

Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem Alkynylrest ein geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit einer C-C Dreifachbindung verstanden, der vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, und insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Alkynylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 oder 1 Substituent), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NO₂, NR^{IV}₂, COOR^{IV}, SR^{IV} und OR^{IV}, aufweisen (R^{IV} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest).

Im Rahmen dieser Erfindung wird - soweit nicht anders definiert - unter einem Arylrest ein aromatischer carbocyclischer Rest mit einem oder mehreren kondensierten Ringen verstanden, der vorzugsweise 5 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist. Der Arylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 bis 3), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen, Alkylresten, CN, NO₂, NR^{IV}₂, COOR^{IV}, OR^{IV} und SR^{IV}, aufweisen (wobei jedes R^{IV} unabhängig aus Wasserstoff und Alkyl ausgewählt wird). Die vorstehende Definition gilt auch für die Aryleinheit eines Aralkylrestes. Beispiele sind Phenyl, Toly, Xylyl, 2- oder 4-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl und 4-t-Butylphenyl, 2- oder 4-Alkoxyphenyl, wie 2-Methoxyphenyl, 4-

Methoxyphenyl, 4-Dialkylaminophenyl, Naphthyl und 4-Alkylnaphthyl . Bevorzugte Beispiele sind ein Phenylrest und Naphthylrest, welche gegebenenfalls substituiert sein können.

Im Rahmen dieser Erfindung wird – sofern nicht anders definiert – unter einem heterocyclischem Rest ein gesättigter oder ungesättigter (nichtaromatischer) cyclischer Rest verstanden, bei dem ein oder mehrere C-Atome im Ring durch Heteroatome, ausgewählt aus O, S, Se, Te und N – vorzugsweise O, S und N –, ersetzt sind; vorzugsweise sind ein oder zwei C-Atome ersetzt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest. Der heterocyclische Rest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen (gebunden an ein C-Atom und/oder ein N-Atom). Vorzugsweise ist der heterocyclische Rest unsubstituiert oder weist einen Substituenten auf. Die optionalen Substituenten sind vorzugsweise ausgewählt aus Halogenatomen, Alkylresten, CN, NO₂, NR^{IV}₂, OR^{IV} und SR^{IV}, wobei jedes R^{IV} unabhängig aus Wasserstoff und Alkyl ausgewählt wird. Beispiele für heterocyclische Reste sind Piperidyl, Piperazinyl, Tetrahydrochinoliny, Pyrrolidyl, Tetrahydrofurfuryl, Tetrahydropyranyl, Morpholiny und Tetrahydrothiophenyl.

Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem heteroaromatischen Rest ein Arylrest verstanden, bei dem ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus O, S, Se, Te und N - vorzugsweise O, S und N -, ersetzt sind; vorzugsweise sind ein, zwei oder drei C-Atome ersetzt. Der heteroaromatische Rest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen, welche vorzugsweise ausgewählt sind aus Halogenatomen, Alkylresten, CN, NR^{IV}₂, COOR^{IV}, OR^{IV} und SR^{IV} (besonders bevorzugt aus Alkylresten, OR^{IV} und SR^{IV}), wobei jedes R^{IV} unabhängig aus Wasserstoff und Alkyl ausgewählt wird. Die Substituenten können an C-Atome und/oder N-Atomen gebunden sein. Beispiele für heteroaromatische Reste sind Imidazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Chinoliny, Pyrimidyl, 1,3,5-Thiadiazolyl, 1,3,5-Oxadiazolyl, 1,3,5-Triazinyl, Benzimidazolyl, Acridiny, Furanyl und Thienyl.

Als Träger wird vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folien-

material wird vorzugsweise ein lithographischer Träger verwendet, das heißt ein Träger, der dem Fachmann schon bisher als Träger für Lithographie-Druckplatten bekannt ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Aufrauung durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. einem Salzsäureelektrolyten, und gegebenenfalls einer anodischen Oxidation, unterworfen.

Außerdem kann zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxidierten Metallträgers dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von z.B. Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden; dies ist zum Beispiel bei Lithographie-Druckplatten wünschenswert. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck „Träger“ unbehandelte sowie vorbehandelte Träger, zum Beispiel solche, die eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweisen.

Die Details der obengenannten Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Eine essentielle Komponente der strahlungsempfindlichen Beschichtung ist das in wässrig alkalischem Entwickler lösliche oder quellbare polymere Bindemittel. Als polymere Bindemittel für die strahlungsempfindliche Beschichtung kommen prinzipiell alle auf dem Fachgebiet von strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen bekannten Polymere oder Polymergemische in Frage. Besonders geeignet sind lineare organische Polymere, die in Wasser oder wässrig alkalischen Lösungen löslich oder quellbar sind. Geeignete Bindemittel sind z.B. in EP 170 123 A1 beschrieben. Besonders hervorzuheben sind Acrylsäurecopolymere, Methacrylsäurecopolymere, Itaconsäurecopolymere, Crotonsäurecopolymere, Maleinsäurecopolymere, partiell veresterte Copolymere der Maleinsäure und saure Cellulosederivate. Die Polymere haben vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 (bestimmt mit GPC). Im Hinblick auf eventuell auftretende Farbannahmeprobleme beim Druckprozeß ist bevorzugt, dass das verwendete Polymer eine Säurezahl von >70 mg KOH/g aufweist, bzw. bei der Verwendung von Polymergemischen das arithmetische Mittel der einzelnen Säurezahlen > 70 mg KOH/g ist. Noch bevorzugter ist ein Polymer bzw. Polymergemisch mit einer Säurezahl >110 mg KOH/g; besonders bevorzugt ist eine Säurezahl zwischen 140 und 160 mg KOH/g. Es können aber auch polymere Bindemittel verwendet werden, die über keine Säurezahl verfügen. Solche Polymere sind z.B. in US 2003/0124460 A1 beschrieben. Der Anteil des polymeren Bindemittels in der strahlungsempfindlichen Beschichtung beträgt vorzugsweise 25 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 45 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht.

Selbstverständlich kann auch ein Gemisch von polymeren Bindemitteln eingesetzt werden; die Mengenangaben beziehen sich dann auf die Gesamtheit der polymeren Bindemittel.

Das polymere Bindemittel kann funktionelle Gruppen enthalten, jedoch keine SH-Gruppen. Novolake sind zwar in wässrig alkalischem Entwickler löslich, sie sind aber nicht besonders als polymere Bindemittel geeignet.

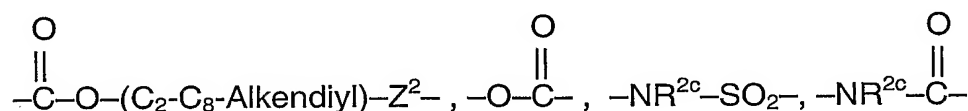
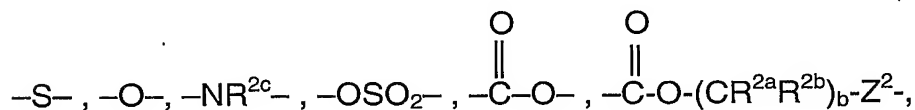
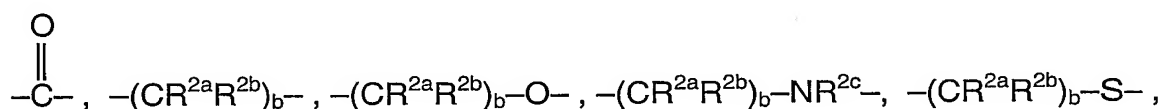
Erfindungswesentlich ist, dass die Beschichtung mindestens eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer nicht-aromatischen (d.h. radikalisch

polymerisierbaren) C–C-Doppelbindung und mindestens einer SH-Gruppe im Molekül enthält (im Folgenden auch kurz „SH-Monomer“), die vorzugsweise durch folgende allgemeine Struktur (I) dargestellt werden kann,



wobei jedes R^{1a} , R^{1b} und R^{1c} unabhängig aus H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkenyl}$, Aryl, Halogen, CN und COOR^{1d} ausgewählt wird, wobei R^{1d} H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkinyl}$ oder Aryl ist; und

Z ein aliphatischer, aromatischer, heterocyclischer oder heteroaromatischer Spacer ist oder eine Kombination von zwei oder mehreren davon, wobei Z gegebenenfalls ein oder mehrere weitere SH-Gruppen enthalten kann und/oder ein oder mehrere weitere nicht-aromatische C–C-Doppelbindungen; und jedes Z^1 unabhängig ausgewählt wird aus einer Einfachbindung,



und $-\text{CH}=\text{NR}^{2c}-$,

wobei R^{2a} , R^{2b} und R^{2c} unabhängig voneinander aus H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und Aryl ausgewählt werden, Z^2 ausgewählt wird aus Einfachbindung, O, S und NR^{2c} ,

b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist

und c eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

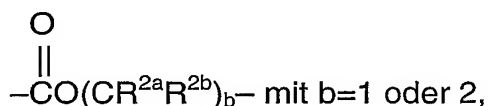
In Abhängigkeit von c ist Z ein divalenter, trivalenter oder tetravalenter Rest.

R^{1a} wird vorzugsweise ausgewählt aus H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, oder COOR^{1d} und ist besonders bevorzugt H, Methyl oder COOH.

R^{1b} und R^{1c} sind unabhängig voneinander vorzugsweise H, C_1 - C_6 -Alkyl oder $COOR^{1d}$, insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder $-COOCH_3$.

R^{1d} ist vorzugsweise H, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Alkenyl, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder $-CH_2-CH=CH_2$.

Z^1 ist vorzugsweise eine Einfachbindung, $-(CR^{2a}R^{2b})_b$ mit $b=1$, $-O-$,



besonders bevorzugt eine Einfachbindung, $-CH_2-$, $-O-$ oder



Z ist vorzugsweise eine Phenylgruppe (wenn $c=1$, befinden sich die in Formel (I) gezeigte SH-Gruppe und Z^1 vorzugsweise in 1,4-Stellung am Phenylring), eine Naphthalingruppe (wenn $c=1$, befinden sich die in Formel (I) gezeigte SH-Gruppe und Z^1 vorzugsweise in 1,4- oder 1,5-Stellung am Naphthalinring), eine 1,3,4-Thiadiazolgruppe (wenn $c=1$, befinden sich die in Formel (I) gezeigte SH-Gruppe und Z^1 in 2,5-Stellung am Thiadiazolring), eine 1,2,4-Triazolgruppe (wenn $c=1$, befinden sich die in Formel (I) gezeigte SH-Gruppe und Z^1 in 2,5-Stellung am Triazolring) oder eine 1,3,5-Triazingruppe (wenn $c=1$, befinden sich die in Formel (I) gezeigte SH-Gruppe und Z^1 in 2,4-Stellung am Triazinring; wenn $c=2$, befinden sich die in Formel (I) gezeigte SH-Gruppe und die beiden Z^1 in 2,4,6-Stellung am Triazinring); besonders bevorzugt davon sind eine Phenylgruppe, eine 1,3,5-Thiadiazolgruppe oder eine 1,3,5-Triazingruppe, wobei die Verknüpfungsstellen mit SH und Z^1 wie vorstehend sind.

R^{2a} und R^{2b} sind unabhängig voneinander vorzugsweise H, C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

R^{2c} ist vorzugsweise Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl

b ist vorzugsweise 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 oder 2.

c ist vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1.

Gemäß einer Ausführungsform enthält die Verbindung der Formel (I) insgesamt 2 SH-Gruppen und eine nicht-aromatische C–C-Doppelbindung. Die zweite SH-Gruppe befindet sich bevorzugt in der Z-Einheit der allgemeinen Strukturformel (I). Besonders bevorzugt steht dabei Z für 1,3,5-Triazinyl, Phenyl oder Naphthyl, welche jeweils mit SH substituiert sind, wodurch sich eine Verbindung der Formel (I) mit insgesamt 2 SH-Gruppen ergibt.

Gemäß einer anderen Ausführungsform enthält die Verbindung der Formel (I) eine SH-Gruppe und zwei oder mehr nicht-aromatische radikalisch polymerisierbare C–C-Doppelbindungen. Die zusätzlich zu der in Formel (I) gezeigte(n) nicht-aromatische(n) radikalisch polymerisierbare(n) C–C-Doppelbindung(en) kann/können sich entweder in der Einheit Z befinden, oder einer der Reste R^{1a} , R^{1b} und R^{1c} steht für COOR^{1d} , wobei R^{1d} ein $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkenylrest ist, oder c in Formel (I) steht für 2 oder 3. Besonders bevorzugt steht Z dabei für 1,3,5-Triazinyl, Phenyl und Naphthyl, welche jeweils einen Substituenten mit nicht-aromatischer C–C-Doppelbindung enthalten.

Spezielle Beispiele der SH-Monomere sind:

2-Thio(4-ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol
 2-Thio(4-methyl-crotonato)-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol
 2-Thio(4-ethenyl)benzyl-4,6-dimercapto-1,3,4-triazin
 2,4-Di-thio(4-ethenyl)benzyl-6-mercapto-1,3,4-triazin
 2-Thio(4-methacroylmethylen)benzyl-5-mercapto-1,3,5-thiadiazol
 3-Thio(4-ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,2,4-triazol
 4-Methacrylato-thiophenol

Die SH-Monomere liegen vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 55 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung,

vor, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.%. Wird ein Gemisch von verschiedenen SH-Monomeren verwendet, beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtheit der SH-Monomere.

Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Zusammensetzung neben den SH-Monomeren weitere Monomere/Oligomere mit radikalisch polymerisierbarer C=C-Doppelbindung enthalten, die keine SH-Gruppen enthalten.

Als optionale C=C-ungesättigte Monomere/Oligomere ohne SH-Gruppen können alle Monomere und Oligomere mit C=C-Doppel- oder Dreifachbindungen verwendet werden, die radikalisch polymerisierbar sind und die mindestens eine C=C-Doppel- oder Dreifachbindung besitzen. Solche Verbindungen sind dem Fachmann gut bekannt und können ohne spezielle Limitierungen in der vorliegenden Erfindung genutzt werden. Bevorzugt sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, der Itaconsäure, der Croton- und Isocrotonsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomere geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacylat und -methacrylat, Pentaerythrittriacylat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxy-pentaacylat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacylat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacylat und -methacrylat, Ditrिमethylolpropan tetraacylat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacylat und -methacrylat, Triethylenglykol-diacylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacylat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind beispielsweise auf Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

Andere geeignete ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. ungesättigte Amide, wie 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Vinylester, wie Divinylsuccinat oder Divinylphthalat, Styrol, Divinylstyrol oder dessen Derivate, N-Vinyl-Monomere, wie N-Vinylcarbazol oder N-Vinylpyrrolidon.

Neben Monomeren und/oder Oligomeren können auch Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbare C–C-Doppelbindungen in der Haupt- oder Seitenkette enthalten. Beispiele hierfür sind Reaktionsprodukte von Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymeren mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten; Polyester enthaltend eine Allylalkoholestergruppe; Reaktionsprodukte von polymeren Polyalkoholen mit Isocyanato(meth)acrylaten; ungesättigte Polyester; (meth)acrylat terminierte Polystyrole, Poly(meth)acrylsäure-ester, Poly(meth)acrylsäuren, Poly(meth)acrylamide und Polyether. Der Prefix „(meth)“ indiziert in diesem Zusammenhang, dass sowohl Derivate der Acrylsäure als auch der Methacrylsäure benutzt werden können.

Weitere geeignete C–C-ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen ohne SH-Gruppen sind z.B. in EP 176 007 A1 beschrieben.

Der Gewichtsanteil der optionalen radikalisch polymerisierbaren Monomere/Oligomere ohne SH-Gruppen beträgt vorzugsweise 20 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.%. Wird ein Gemisch verschiedener Monomere ohne SH-Gruppen eingesetzt, beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtheit dieser Monomere.

Wenn weitere C–C-ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen ohne SH-Gruppen eingesetzt werden, dann liegt der Gewichtsanteil der SH-ungesättigten Monomere vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 35 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung, vor, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.%.
 Die strahlungsempfindliche Beschichtung enthält als weitere essentielle Komponente einen Initiator bzw. ein Initiatorsystem, die bei Bestrahlung die radikalische Polymerisation des SH-Monomers und gegebenenfalls vorhandener weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere einleiten können. Von der Art des Initiators bzw. Initiatorsystems hängt es ab, ob das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Element mit UV-Strahlung, sichtbarer (VIS)-Strahlung oder IR-Strahlung bebildert werden kann.

Initiatoren, die nach Absorption von UV-Strahlung direkt Radikale bilden sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und sind z.B. in: K.K. Dietliker: „Chemistry & Technology of UV&EB formulation for coatings, inks&prints“, Vol. 3 (SITA Technology, London (1991)), beschrieben. Dazu gehören beispielsweise Oximether und Oximester, Benzoine und Benzoinether, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, Peroxide (z.B. die in EP 035 435 A1 als Aktivator vom Typ eines organischen Peroxides aufgelisteten), Acylphosphinoxide und Diacylphosphinoxide.

Im Rahmen dieser Erfindung ist ein Initiatorsystem, umfassend:

- (a) einen Sensibilisator, der UV-, VIS- oder IR-Strahlung absorbiert, aber alleine keine Radikale bilden kann, und
- (b) einen Coinitiator, der selbst UV-, VIS- und IR-Strahlung nicht wesentlich absorbieren kann, aber zusammen mit dem Sensibilisator Radikale bildet,

besonders bevorzugt.

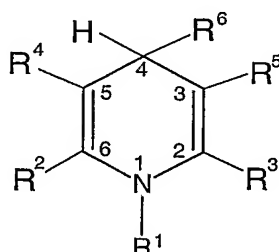
Im Rahmen dieser Erfindung werden diese Initiatorsysteme in 2 Gruppen unterteilt, nämlich solche, bei denen der Sensibilisator Strahlung aus dem Bereich von mehr als 750 bis 1200 nm absorbiert (auch kurz als IR-Absorber bezeichnet), und solche, bei denen der Sensibilisator Strahlung aus dem Bereich von 300 bis 750 nm absorbiert. Wird ein Initiatorsystem der erstgenannten Gruppe verwendet, erhält man ein IR-empfindliches Element, während bei der Verwendung eines Initiatorsystems aus der zweiten Gruppe ein UV- oder VIS-empfindliches Element erhalten wird.

Die optimale Menge des verwendeten Sensibilisators hängt von verschiedenen Faktoren, wie seinem Extinktionskoeffizienten bei der emittierten Wellenlänge, oder den emittierten Wellenlängen der benutzten Bestrahlungsquelle, der Dicke der strahlungsempfindlichen Schicht des strahlungsempfindlichen Elements und seiner Molmasse ab. Typischerweise werden Gewichtsanteile zwischen 0,5 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung, verwendet. Diese Werte gelten für Initiatorsysteme aus beiden Gruppen. Für das molare Verhältnis ($n_M = \text{Mol Sens} : \text{Mol Coinit}$) zwischen Sensibilisator (Sens) und Coinitia-

tor (Cointit) gibt es für jedes Initiatorsystem einen optimalen Wert. Er liegt normalerweise zwischen 0,1 und 2.

Als UV- bzw. VIS-absorbierende Sensibilisatoren kommen zum Beispiel 1,4-Dihydropyridine, Oxazole, Bisoxazole und Analoge, Coumarine und Metallocene infrage. Solche Sensibilisatoren sind z.B. in DE 42 17 495 A1, DE 44 18 645 C1, DE 3 801 065 C2, EP 1 041 074 A1 und DD 287 796 A beschrieben.

Als UV- bzw. VIS-Sensibilisatoren vom 1,4-Dihydropyridin-Typ kommen vorzugsweise solche der Formel (II)



(II)

infrage, wobei

R^1 ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, $-C(O)OR^7$, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN,

oder R^2 und R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten Phenylring oder einen 5-7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist,

oder sowohl R^2 mit R^4 als auch R^3 mit R^5 beide entweder gegebenenfalls substituierte Phenylringe oder beide 5-7-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische Ringe bilden, wobei in den carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und die carbocyclischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen,

oder eines der Paare R^2/R^4 und R^3/R^5 einen 5-7gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bildet, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 bzw. 3 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit

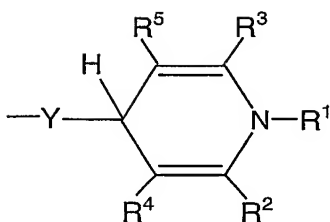


vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, und das andere Paar einen gegebenenfalls substituierten Phenylring bildet,

oder R^2 mit R^1 oder R^3 mit R^1 einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen kann und der gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom, das er mit dem 1,4-Dihydropyridinring gemeinsam hat, weitere Stickstoffatome, $-\text{NR}^{13}$ -Gruppen, $-\text{S}-$ oder $-\text{O}-$ aufweist,

R^{13} aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, Arylrest und einem Aralkylrest ausgewählt wird,

R^6 ausgewählt wird aus einem gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer $-\text{C}(\text{O})$ -Gruppe substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest und dem Rest



Y ein Alkandiyl oder Arylenrest ist,

R^7 ein Wasserstoffatom, Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Alkylrest ist, wobei der Alkylrest und die Alkyleinheit des Aralkylrests gegebenenfalls ein oder mehrere C–C-Doppel- und/oder C–C-Dreifachbindungen enthalten,

und R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist R^1 ein Wasserstoffatom.

Wenn R^2 und R^3 mit benachbarten Substituenten keine Ringe bilden, werden sie unabhängig voneinander vorzugsweise aus C_1 - C_5 -Alkylresten oder Arylresten ausgewählt.

Wenn R^4 und R^5 mit benachbarten Substituenten keine Ringe bilden, werden sie unabhängig voneinander vorzugsweise aus $-C(O)OR^7$ ausgewählt.

R^6 wird vorzugsweise ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkylresten oder Arylresten.

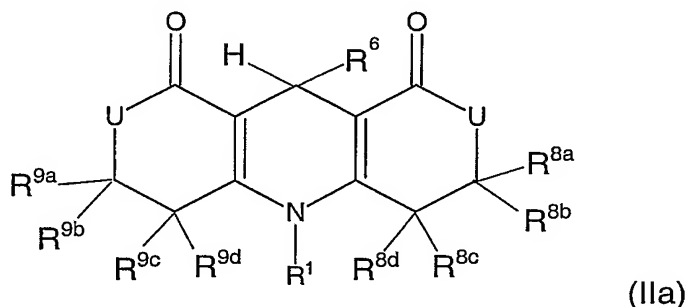
R^7 wird vorzugsweise aus C_1 - C_5 Alkylresten ausgewählt und ist besonders bevorzugt eine Methylgruppe.

Gemäß einer Ausführungsform ist die Substitution des 1,4-Dihydropyridinrings mit R^2/R^4 und R^3/R^5 symmetrisch, d.h. es gilt $R^2 = R^3$ und $R^4 = R^5$.

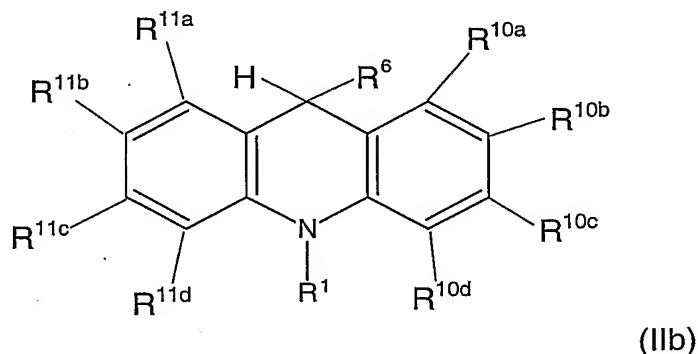
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden R^2 und R^3 unabhängig voneinander aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten

Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom ausgewählt, und R^4 und R^5 werden unabhängig aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN ausgewählt.

Spezielle 1,4-Dihydropyridin-Derivate sind solche der Formel (IIa)

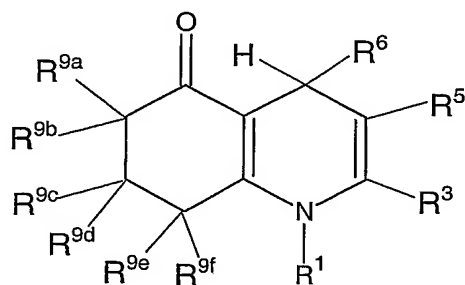


wobei R^1 und R^6 wie vorstehend definiert sind,
 die Reste R^{8a} bis R^{8d} und R^{9a} bis R^{9d} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten und Arylresten ausgewählt werden, wobei 2 Reste R^9 bzw. R^8 von benachbarten Ringkohlenstoffatomen auch miteinander einen gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können,
 jedes U unabhängig aus CR^{13}_2 , O, S und NR^{13} ausgewählt wird und
 jedes R^{13} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest ist,
 der Formel (IIb)



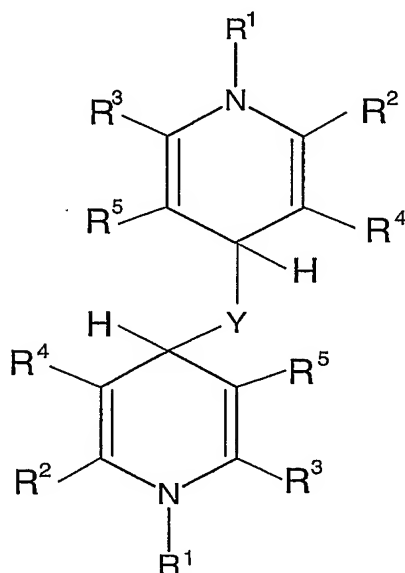
wobei R^1 und R^6 wie vorstehend definiert sind, und
 R^{10a} bis R^{10d} und R^{11a} bis R^{11d} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NR^{13}_2 , $C(O)OR^{13}$ und OR^{13} , (jedes R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest) ausgewählt wird, wobei zwei Reste R^{11} bzw. R^{10}

von benachbarten Ringkohlenstoffatomen auch miteinander einen ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können,
der Formel (IIc)



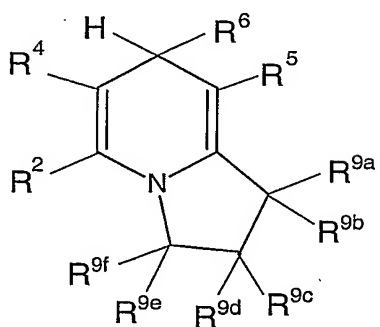
(IIc)

wobei R^1 , R^3 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{9a} bis R^{9f} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NR^{13}_2 , $C(O)OR^{13}$ und OR^{13} , (R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest) ausgewählt wird, wobei 2 Reste R^9 von benachbarten Ringkohlenstoffatomen auch miteinander einen gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können,
der Formel (IId)



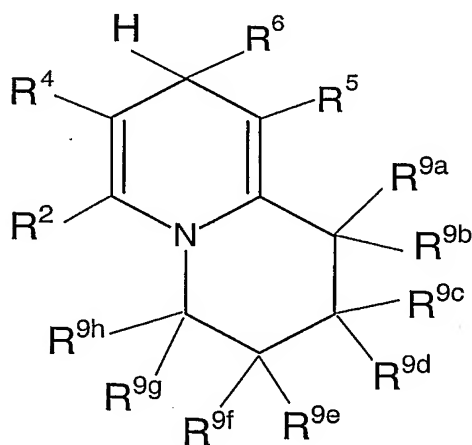
(IId)

wobei jedes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig wie vorstehend definiert ist und Y ausgewählt wird aus Alkandiyl und Arylen,
der Formel (Ile)



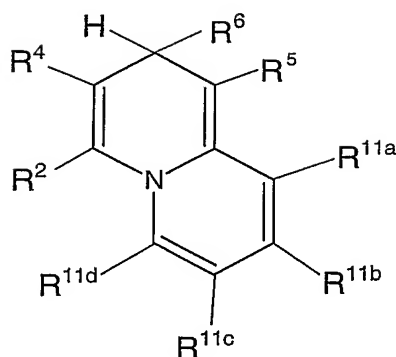
(Ile)

wobei R^2 , R^4 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{9a} bis R^{9f} wie vorstehend die Reste R^{9a} bis R^{9d} von Formel (IIa) definiert sind,
der Formel (IIf)



(IIf)

wobei R^2 , R^4 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{9a} bis R^{9h} wie vorstehend die Reste R^{9a} bis R^{9d} von Formel (IIa) definiert sind
und der Formel (IIg)



(IIg)

wobei R^2 , R^4 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{11a} bis R^{11d} unabhängig aus Wasserstoff, Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NR^{13}_2 , $C(O)OR^{13}$ und OR^{13} (R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, einen Arylrest und einen Aralkylrest) ausgewählt werden, wobei 2 Reste R^{11} von benachbarten Ringkohlenstoffatomen zusammen auch einen ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können.

Es versteht sich von selbst, dass sich die Anzahl der Reste R^8 bzw. R^9 in den Formeln (IIa), (IIc), (Ile) und (IIf) verringert, wenn 2 Reste R^8 bzw. R^9 von benachbarten Ringkohlenstoffatomen zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden.

Bei den 1,4-Dihydropyridin-Derivaten der Formel (IIa) ist R^1 vorzugsweise ein Wasserstoffatom, R^6 eine Methyl- oder Phenylgruppe und U vorzugsweise O oder CH_2 ; die Substituenten R^{8a} bis R^{8d} und R^{9a} bis R^{9d} werden unabhängig vorzugsweise aus Wasserstoffatomen und Methylgruppen ausgewählt. Von den Derivaten der Formel (IIa) sind solche mit symmetrischer Substitution am Dihydropyridin-Ring besonders bevorzugt.

Bei den Derivaten der Formel (IIb) ist R^1 vorzugsweise ein Wasserstoffatom und R^6 vorzugsweise eine Methyl- oder Phenylgruppe. Die Substituenten R^{10a} bis R^{10d} und R^{11a} bis R^{11d} werden unabhängig vorzugsweise aus C_1 - C_5 Alkylgruppen, OR^{13} und Halogenatomen ausgewählt; eine symmetrische Substitution der beiden Benzolringe ist besonders bevorzugt.

Bei den 1,4-Dihydropyridin-Derivaten der Formel (IIc) ist R^1 vorzugsweise ein Wasserstoffatom, R^6 vorzugsweise eine Methyl- oder Phenylgruppe, R^3 vorzugsweise eine Methylgruppe und R^5 vorzugsweise aus $C(O)OR^7$ (wobei R^7 wie vorstehend definiert ist). Die Substituenten R^{9a} bis R^{9f} werden unabhängig vorzugsweise aus C_1 - C_5 Alkylgruppen ausgewählt. Besonders bevorzugt ist eine Methylgruppe.

Bei den Derivaten der Formel (IId) ist Y vorzugsweise eine 1,4-Phenylene- oder 1,2-Ethylengruppe. Außerdem ist bevorzugt, dass beide Reste R^1 gleich sind, beide Reste R^2 gleich sind, beide Reste R^3 gleich sind, beide Reste R^4 gleich sind und beide Reste R^5 gleich sind; für alle Reste R^1 bis R^5 gelten die für Formel (II) angegebenen bevorzugten Definitionen.

Bei den Derivaten der Formel (IIe) ist R^2 vorzugsweise C_1 - C_5 Alkyl, R^4 vorzugsweise $-C(O)OR^7$, R^5 vorzugsweise $C(O)OR^7$ und R^6 vorzugsweise C_1 - C_5 Alkyl- oder Phenylreste (R^7 ist wie vorstehend definiert). Die Substituenten R^{9a} bis R^{9f} werden vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1 - C_5 Alkylresten.

Bei den Derivaten der Formel (IIf) ist R^2 vorzugsweise C_1 - C_5 Alkyl, R^4 vorzugsweise $C(O)OR^7$, R^5 vorzugsweise $C(O)OR^7$ und R^6 vorzugsweise ein C_1 - C_5 Alkyl- oder ein Phenylrest (wobei R^7 ist wie vorstehend definiert ist). Die Substituenten R^{9a} bis R^{9h} werden vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1 - C_5 Alkylresten.

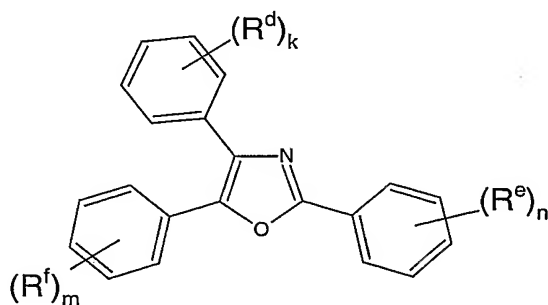
Bei den Derivaten der Formel (IIg) ist R^2 vorzugsweise C_1 - C_5 Alkyl, R^4 vorzugsweise aus $C(O)OR^7$, R^5 vorzugsweise $C(O)OR^7$ und R^6 vorzugsweise vorzugsweise ein C_1 - C_5 Alkyl- oder ein Phenylrest. Die Substituenten R^{11} werden vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1 - C_5 Alkylgruppen.

Von den 1,4-Dihydropyridin-Derivaten der Formeln (IIa) bis (IIg) sind diejenigen der Formeln (IIa) und (IId) besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten 1,4 Dihydropyridin-Derivate können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren, wie die Hantzsche-Synthese, hergestellt werden. Beispielsweise sei hier auf J. Org. Chem. 30 (1965), S.1914 ff., und Angew.

Chem. (Intern.) 20 (1981), S. 762 ff., verwiesen; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsstoffe auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener 1,4 Dihydropyridine verwenden.

Als UV- bzw. VIS-Sensibilisatoren vom Oxazoltyp kommen beispielsweise solche der Formel (III) infrage,



(III)

wobei jedes R^d , R^e und R^f unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, der auch ankondensiert sein kann, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einer Gruppe $-NR'R''$ und einer Gruppe $-OR'''$,

wobei R' und R'' unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ausgewählt werden,

R''' ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom ist und k , m und n unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen.

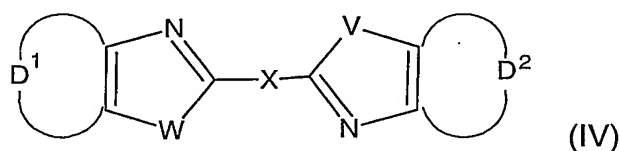
Vorzugsweise werden R^d , R^e und R^f unabhängig voneinander aus einem Halogenatom, einem C_1 - C_8 -Alkylrest und einer $-NR'R''$ Gruppe ausgewählt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander vorzugsweise aus Wasserstoffatomen und C_1 - C_6 -Alkylresten ausgewählt werden.

k , m und n sind unabhängig voneinander jeweils vorzugsweise 0 oder 1.

Besonders bevorzugt sind Oxazol-Derivate der Formel (III), bei denen mindestens einer der Reste R^d , R^e und R^f eine $-NR'R''$ Gruppe darstellt, wobei R' und R'' vorzugsweise unabhängig aus Wasserstoffatomen und C_1 - C_6 Alkylresten ausgewählt sind, und besonders bevorzugt gilt dabei $R' = R'' = C_1$ - C_6 -Alkyl.

Die erfindungsgemäß verwendeten Oxazol-Derivate können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sei hier auf DE 120 875 A1 und EP0 129 059 A1 verwiesen; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsprodukte auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener Oxazole einsetzen.

Erfindungsgemäß kann als UV- bzw. VIS-Sensibilisator auch eine Verbindung der Formel (IV) eingesetzt werden,



in der X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den Heterocyclen konjugierte C–C-Doppelbindung umfasst,

D¹ und D² unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten aromatischen Ring darstellen, und

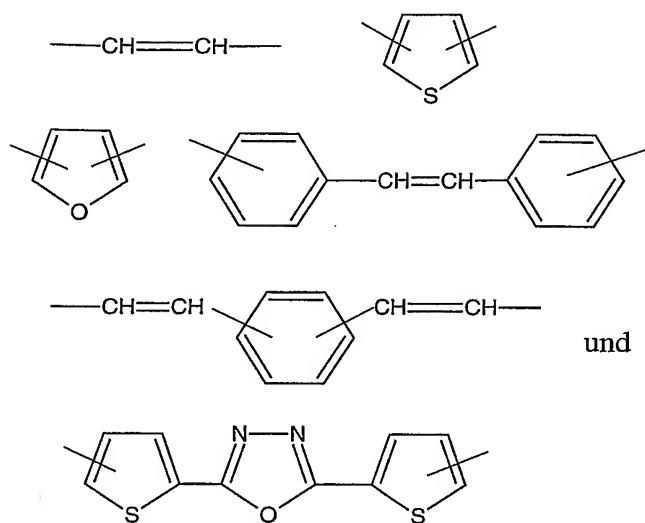
V und W unabhängig voneinander aus O, S und NR ausgewählt werden, wobei R ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest, welche gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können, ist.

Vorzugsweise gilt V = W mit der Bedeutung O oder NR.

R ist vorzugsweise ein C₁-C₁₂-Alkylrest.

Die Spacergruppe X kann eine kettenförmige oder cyclische Einheit sein oder eine Kombination davon. Sie wird vorzugsweise ausgewählt aus:

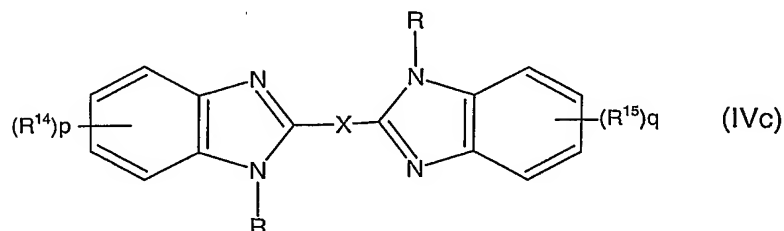
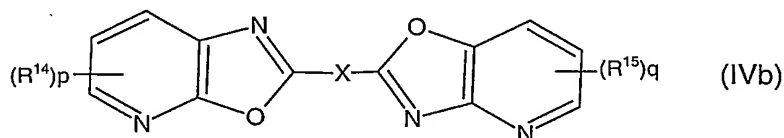
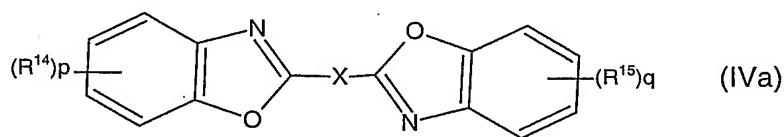
Phenylen, welches gegebenenfalls ein oder mehr benzokondensierte aromatische Ringe aufweist (z.B. Naphthylen), wobei sich die Verknüpfungsstellen zu den beiden Heterocyclen am gleichen Ring oder an verschiedenen befinden können,



Bei den gezeigten Sechsringen ist bevorzugt, dass die Verknüpfungsstellen in 1,4-Stellung sind, bei den Fünfringen ist 2,5-Stellung bevorzugt. Die gezeigten 5- und 6-Ringe können gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, wie z.B. C_1 - C_{10} -Alkylreste, und Halogenatome aufweisen, auch wenn diese bei den vorstehenden Formeln nicht gezeigt sind.

D^1 und D^2 stellen vorzugsweise ankondensierte Benzolringe dar, die gegebenenfalls substituiert sein können.

Bevorzugte Sensibilisatoren der Formel (IV) werden durch die Formeln (IVa), (IVb) und (IVc) dargestellt:



wobei p und q jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, jedes R^{14} und R^{15} unabhängig aus einem Halogenatom, einem Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Aralkyloxyrest, einem gesättigten oder nicht-aromatischen ungesättigten carbocyclischen Ring, ankondensierten Arylrest, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NR}^{16}_2$, $-\text{COOR}^{17}$ und $-\text{COR}^{17}$ ausgewählt wird;

jedes R^{16} unabhängig ein Wasserstoffatom oder Alkylrest ist und jedes R^{17} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl- und einem Arylrest ausgewählt wird, und

X und R wie vorstehend definiert sind.

R^{14} und R^{15} werden vorzugsweise unabhängig aus $-\text{NR}^3_2$, einem Alkoxyrest und einem Alkylrest ausgewählt.

R^{16} ist vorzugsweise ein C_1 - C_{10} -Alkylrest.

R^{17} ist vorzugsweise ein C_1 - C_{10} -Alkylrest.

Die erfindungsgemäß verwendeten Sensibilisatoren der Formel (IV) können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sei hier auf A. Dorlars et. al, Angew. Chemie, Bd. 87 (1975), 693-707, verwiesen; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsprodukte auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener Verbindungen einsetzen.

Als UV- bzw. VIS-Sensibilisatoren vom Metallocen-Typ können vorzugsweise Titanocene, und besonders bevorzugt solche mit 2 fünfgliedrigen Cyclodienylgruppen, eingesetzt werden, wie z.B. Cyclopentadienylgruppen und ein oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten mit mindestens einem ortho-Fluoratom und gegebenenfalls außerdem einer Pyrrolgruppe, wie Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium und Dicyclopentadien-bis-2,4,6-trifluorphenyl-titan, oder Zirkonocene, wie z.B. Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]zirkon).

Coinitiatoren für UV- bzw. VIS-empfindliche Beschichtungen werden beispielsweise ausgewählt aus Aminen, wie Alkanolaminen; Oniumsalzen, wie Ammoniumsalzen, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen, Aryldiazoniumsalzen, Phosphoniumsalzen und N-Alkoxypyridiniumsalzen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon (z.B. N-Phenylglycin); Imiden wie N-Benzoyloxyphtalimid; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten wie 9,10-Dimethoxyanthracen; N-Aryl-, S-Aryl- oder O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom der Aryleinheit gebunden ist (z.B. Anilindiessigsäure und Derivate davon und andere in US 5,629,354 beschriebene Coinitiatoren); einem Hexaarylbiimidazol wie z.B. die in US 3,552,973 beschriebenen; und polyhalogenalkyl-substituierten Verbindungen. Von diesen sind im Rahmen dieser Erfindung die polyhalogenalkyl-substituierten Verbindungen bevorzugt. Borate werden im Rahmen dieser Erfindung nicht als Coinitiatoren verwendet.

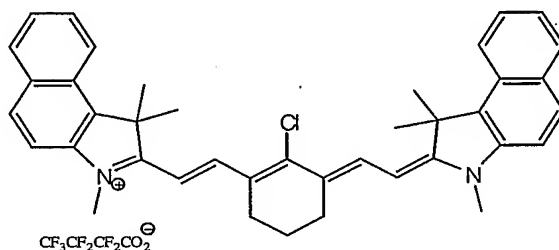
Unter polyhalogenalkyl-substituierten Verbindungen sind im Rahmen dieser Erfindung Verbindungen zu verstehen, die entweder einen mehrfach halogenierten oder mehrere einfach halogenierte Alkylsubstituenten aufweisen. Der halogenierte Alkylrest hat vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome; besonders bevorzugt ist eine halogenierte Methylgruppe. Als Halogenatome werden dabei vorzugsweise Fluor-, Chlor- und Bromatome eingesetzt, besonders bevorzugt Chlor- und Bromatome.

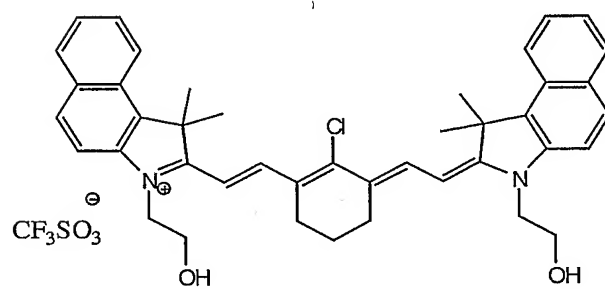
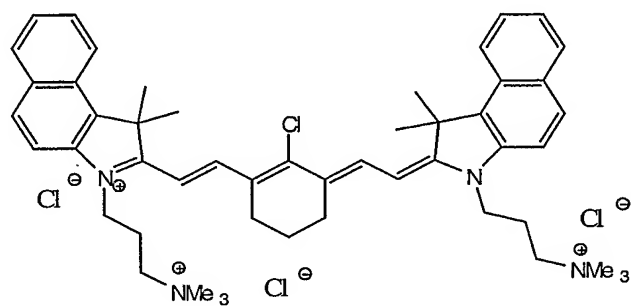
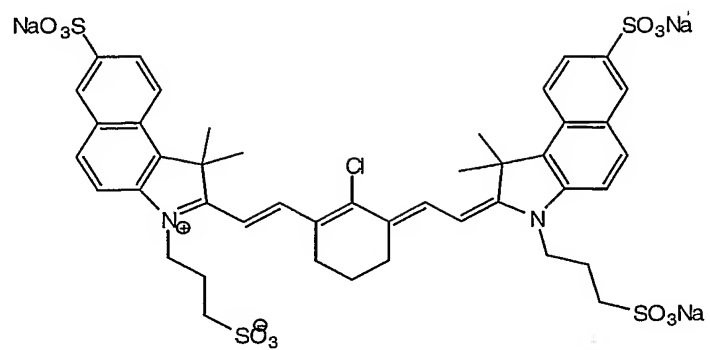
Beispiele für besonders geeignete polyhalogenalkyl-substituierte Verbindungen für erfindungsgemäße Elemente sind: Trihalogenmethylarylsulfone und Trihalogenmethylhetarylsulfone, wie z.B. Tribrommethylphenylsulfon und Tribrommethyl-2-pyridylsulfon; 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Methoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, 2-(4-Ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin; andere Heterocyclen mit mindestens 1 C(Hal)₃-Gruppe, wie z.B. 2-Trichlormethylbenzoxazol, 2-Trichlormethylbenzthiazol, 2-Trichlormethyl-5-phenyl-1,3-oxazol; 1,2,3,4-Tetrabrombutan.

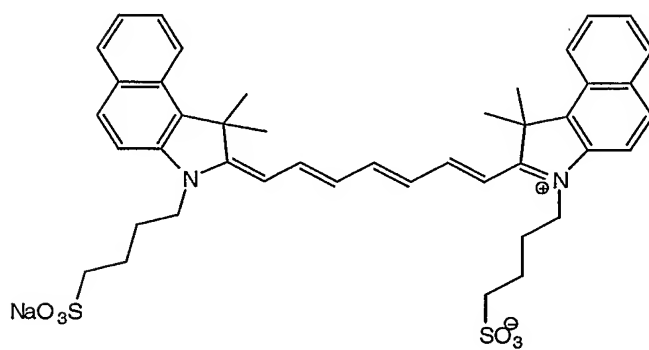
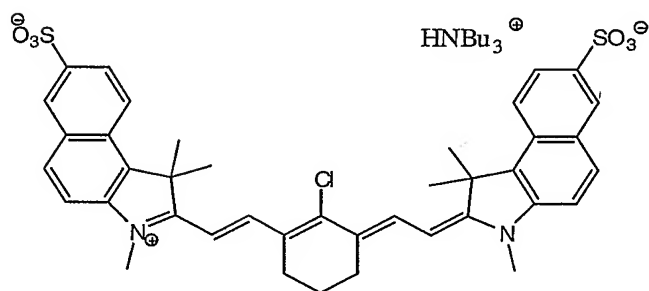
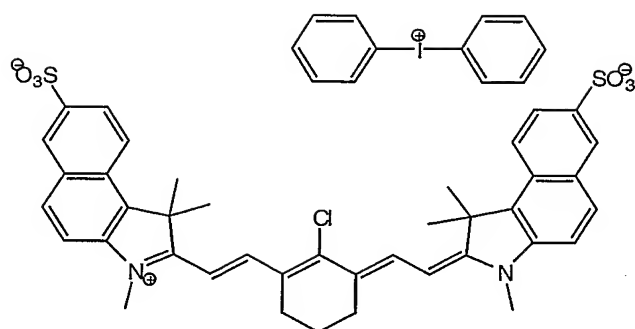
Das Initiatorsystem für IR-empfindliche Elemente umfasst mindestens einen IR-Absorber und einen oder mehrere Coinitiatoren.

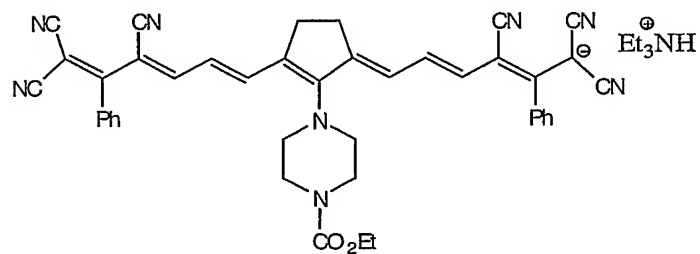
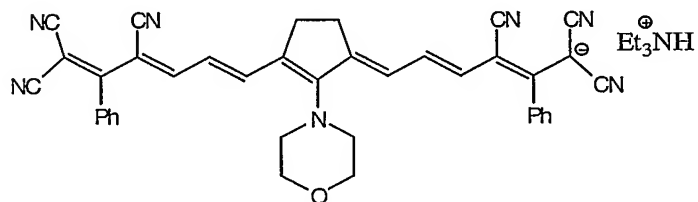
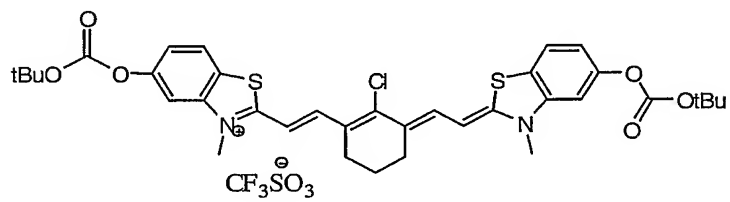
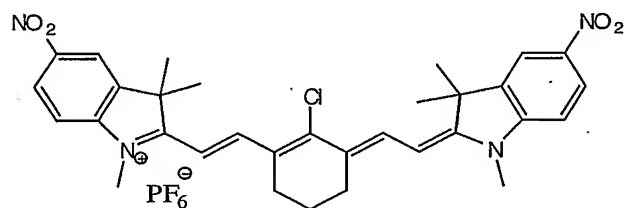
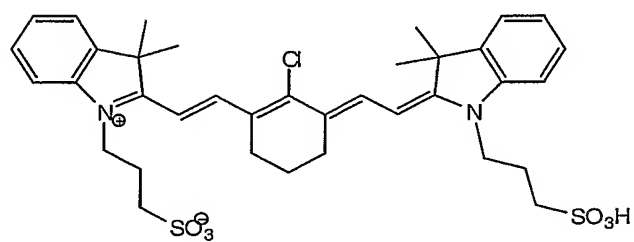
In der vorliegenden Erfindung werden die IR-Absorber vorzugsweise aus der Klasse der Triarylaminfarbstoffe, Thiazoliumfarbstoffe, Indoliumfarbstoffe, Oxazoliumfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Polyanilinfarbstoffe, Polypyrrolfarbstoffe, Polythiophenfarbstoffe und Phthalocyaninfarbstoffe und -pigmente ausgewählt. Es können aber auch weitere, die beispielsweise in US 2002/0025489 A1 beschrieben sind, verwendet werden.

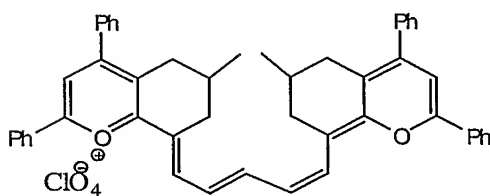
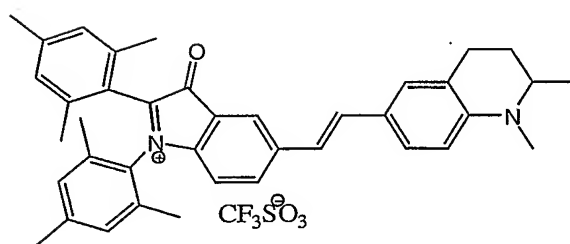
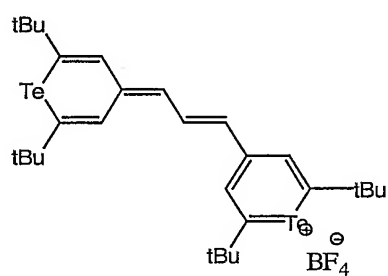
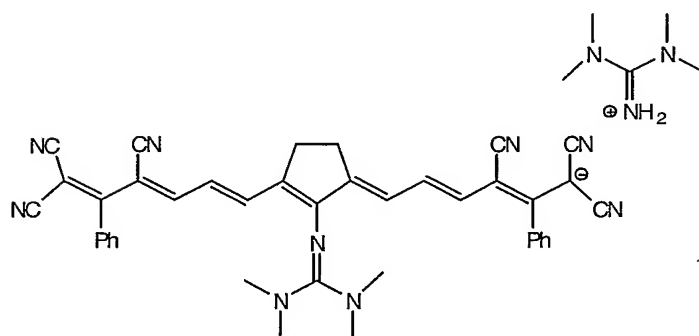
Geeignete IR-Absorber sind z.B. die folgenden Verbindungen:

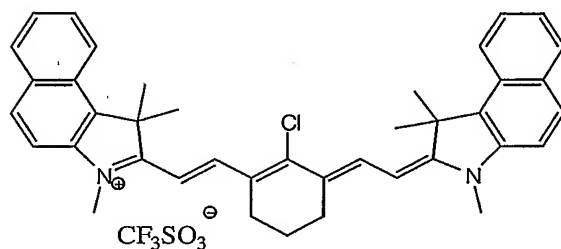
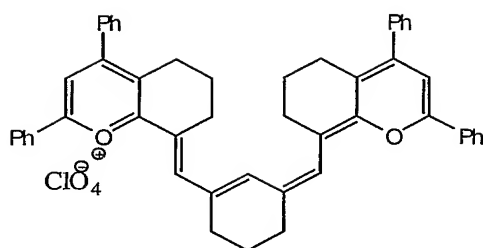




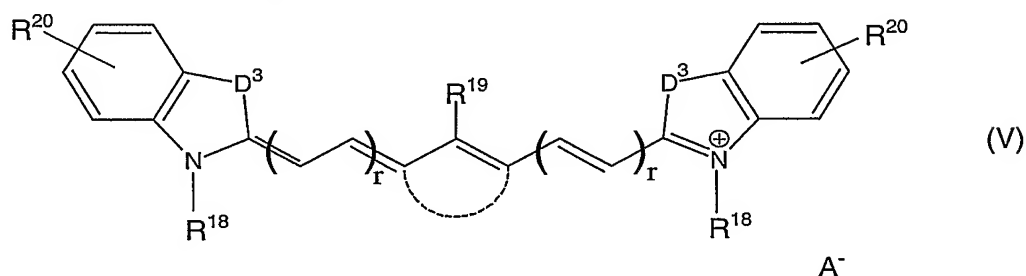








Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein IR-Absorber der Formel (V) verwendet.



wobei:

jedes D^3 unabhängig für S, O, NR^{12} oder $C(Alkyl)_2$ steht;

jedes R^{18} unabhängig einen Alkylrest bedeutet;

R^{19} für ein Halogenatom, SR^{12} , OR^{12} oder NR^{12}_2 steht;

jedes R^{20} unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, OR^{12} , SR^{12} oder NR^{12}_2 oder ein Halogenatom steht; R^{20} kann auch benzokondensiert sein;

A^- für ein Anion steht;

--- für einen gegebenenfalls vorhandenen carbocyclischen Fünf oder Sechsring steht;

R^{12} für einen Alkyl- oder Arylrest steht; im Fall von NR^{12}_2 kann ein R^{12} auch H bedeuten;

jedes r unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sein kann.

Diese IR-Absorber absorbieren im Bereich von 800 bis 1200 nm; bevorzugt sind solche der Formel (V), die im Bereich von 810 bis 860 nm absorbieren.

D^3 ist vorzugsweise ein $C(Alkyl)_2$ -Rest, wobei der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome hat.

R^{18} ist vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R^{19} ist vorzugsweise SR^{12} .

R^{20} ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

R^{12} ist vorzugsweise eine Phenylgruppe.

Es ist bevorzugt, dass die gestrichelte Linie für den Rest eines Ringes mit 5 oder 6 C-Atomen steht.

Das Gegenion A^- ist vorzugsweise ein Chloridion oder ein Tosylatanion.

Besonders bevorzugt sind IR-Absorber mit einer symmetrischen Struktur (V).

Beispiele für besonders bevorzugte IR-Absorber sind:

2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,
 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,
 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumtosylat,
 2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]-indolium-tosylat
 und 2-[2-[2-Chlor-3-[2-ethyl-3H-benzthiazol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-3-ethyl-benzthiazolium-tosylat.

Als Coinitiatoren für IR-empfindliche Initiatorsysteme können vorzugsweise polyhalogenalkyl-substituierte Verbindungen, Oniumsalze und andere in US 6,309,792 B1 beschriebene Verbindungen verwendet werden. Besonders geeignete polyhalogenalkyl-substituierte Verbindungen und Onium-Verbindungen wurden bereits bei den Coinitiatoren der UV- bzw. VIS-empfindlichen Initiatorsysteme aufgeführt.

Um die Lagerstabilität von IR-empfindlichen Elementen – falls erforderlich – zu erhöhen, umfasst in einer bevorzugten Ausführungsform die strahlungsempfindliche Beschichtung mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere Polycarbonsäuren der allgemeinen Formel (VI)



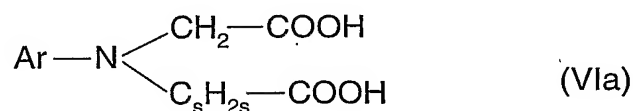
wobei:

A ausgewählt aus O, S oder NR^{24} ist, wobei R^{23} für ein Wasserstoffatom, ein C_1 - C_6 Alkylrest, eine CH_2CH_2COOH Gruppe oder einen C_1 - C_5 Alkylrest substituiert mit $-COOH$ steht;

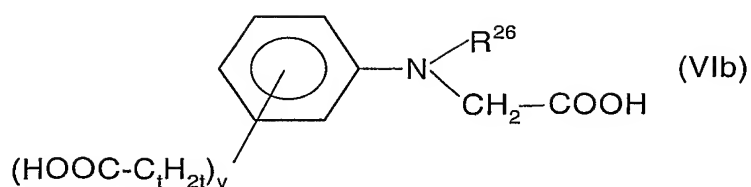
R^{21} , R^{22} und R^{23} jeder unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, C_1 - C_6 Alkylrest, substituierten oder unsubstituierten Arylrest, $-COOH$ oder $NR^{25}CH_2COOH$, wobei R^{25} ausgewählt ist aus $-CH_2COOH$, $-CH_2OH$ und $-(CH_2)N(CH_2)COOH$; und

a 0, 1, 2 oder 3 ist.

Besonders bevorzugt sind N-Aryl-Polycarbonsäuren, insbesondere solche der folgenden Formel (VIa)



wobei Ar für einen ein- oder mehrfach substituierten oder unsubstituierten Arylrest steht und s eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, und der Formel (VIb)



wobei R^{26} für ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_6 Alkylrest steht, und t und v jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten.

Mögliche Substituenten eines Arylrestes sind C_1 - C_3 Alkylreste, C_1 - C_3 Alkoxyreste, C_1 - C_3 Thioalkylreste und Halogenatome. Der Arylrest kann 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aufweisen.

Ar steht vorzugsweise für eine Phenylgruppe.

In Formel (VIb) ist v vorzugsweise 1, und R^{26} steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind:

(p-Acetamidophenylimino)diessigsäure
 3-(Bis(carboxymethyl)amino)benzoesäure
 4-(Bis(carboxymethyl)amino)benzoesäure
 2-[(Carboxymethyl)phenylamino]benzoesäure
 2-[(Carboxymethyl)phenylamino]-5-methoxybenzoesäure
 3-[Bis(carboxymethyl)amino]-2-naphthalincarbonsäure
 N-(4-Aminophenyl)-N-(carboxymethyl)glycin
 N,N'-1,3-Phenylen-bis-glycin
 N,N'-1,3-Phenylen-bis-[N-(carboxymethyl)]glycin
 N,N'-1,2-Phenylen-bis-[N-(carboxymethyl)]glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(4-methoxyphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(3-methoxyphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(3-hydroxyphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(3-chlorphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(4-bromphenyl)glycin

N-(Carboxymethyl)-N-(4-chlorphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(2-chlorphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(4-ethylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(2,3-dimethylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(3,4-dimethylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(3,5-dimethylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(2,4-dimethylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-(4-formylphenyl)glycin
 N-(Carboxymethyl)-N-ethylanthranilsäure
 N-(Carboxymethyl)-N-propylanthranilsäure
 N-(Carboxymethyl)-N-benzylglycin
 5-Brom-N-(carboxymethyl)anthranilsäure
 N-(2-Carboxyphenyl)glycin
 o-Dianisidin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
 4-Carboxyphenoxyessigsäure
 Catechol-O,O'-diessigsäure
 4-Methylcatechol-O,O'-diessigsäure
 Resorcinol-O,O'-diessigsäure
 Hydrochinon-O,O'-diessigsäure
 α -Carboxy-o-anissäure
 4,4'-Isopropylidendiphenoxyessigsäure
 2,2'-(Dibenzofuran-2,8-diylidioxy)diessigsäure
 2-(Carboxymethylthio)benzoesäure
 5-Amino-2-(carboxymethylthio)benzoesäure
 3-[(Carboxymethyl)thio]-2-naphthalincarbonsäure
 Ethylendiaminotetraessigsäure
 Nitrilotriessigsäure

Die am meisten bevorzugte Polycarbonsäure ist Anilinodiessigsäure.

Die Polycarbonsäure liegt in der strahlungsempfindlichen Beschichtung vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 10 Gew.%, bevorzugter 1-10 Gew.% und besonders

bevorzugt 1,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung, vor.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem einen oder mehrere im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbierende Farbstoffe zum Anfärben der Beschichtung enthalten; geeignet sind solche, die sich gut in dem zur Beschichtung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch lösen oder als Pigment in disperser Form eingebracht werden können. Wenn es sich um UV bzw. VIS-empfindliche Beschichtungen handelt, dürfen die zugegebenen Farbstoffe die Lichtabsorption des verwendeten Sensibilisators nicht oder nicht entscheidend beeinflussen. Zu den geeigneten Kontrastfarbstoffen gehören u.a. Rhodaminfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Anthrachinonpigmente und Phthalocyaninfarbstoffe bzw. -pigmente. Die Farbstoffe sind in der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung vorzugsweise in einem Anteil von 0 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, enthalten.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann ferner einen oder mehrere Weichmacher enthalten. Geeignete Weichmacher sind u.a. Dibutylphthalat, Triarylphosphat und Dioctylphthalat. Wird ein oder mehrere Weichmacher verwendet, liegt deren Gesamtmenge vorzugsweise im Bereich 0 bis 2 Gew.% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 1,8 Gew.%.

Weitere Additive, die in der strahlungsempfindlichen Beschichtung vorliegen können, sind oberflächenaktive Mittel wie nichtionische, anionische und kationische Tenside und Gemische davon. Beispiele für geeignete Tenside sind Sorbitol-tristearat, Glycerol-mono-stearat, Polyoxyethylenenonylether, Alkyl-di-(aminoethyl)-glycin, 2-Alky-N-carboxyethylimidazoliumbetaine und Perfluorverbindungen. Die Gesamtmenge an oberflächenaktiven Mitteln liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 0,8 Gew.% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können wie folgt hergestellt werden:

Der gegebenenfalls vorbehandelte trockene Träger wird mit der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung aus organischen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen heraus so beschichtet, dass Trockenschichtgewichte vorzugsweise im Bereich von $0,5$ bis 4 g/m^2 , besonders bevorzugt $0,8$ bis 3 g/m^2 , erhalten werden. Diese Werte gelten für alle strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen dieser Erfindung, unabhängig davon, ob es sich um UV-, VIS- oder IR-empfindliche Zusammensetzungen handelt. Es können dabei übliche Beschichtungsverfahren wie z.B. Rakelbeschichtung, Sprühbeschichtung, Tauchbeschichtung und Schleuderbeschichtung verwendet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird über die strahlungsempfindliche Schicht vorzugsweise eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufgebracht, wie sie auf dem Fachgebiet bekannt ist, z.B. eine Schicht aus Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat-Copolymeren, Polyvinylmethylether, Polyacrylsäure und Gelatine. Das Trockenschichtgewicht der Sauerstoffsperrschicht liegt vorzugsweise bei $0,1$ bis 4 g/m^2 , besonders bevorzugt $0,3$ bis 2 g/m^2 .

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können je nach vorhandenem Initiatorsystem mit UV-Strahlung, VIS-Strahlung oder IR-Strahlung bebildert werden. Bei der bildweisen Bestrahlung wird die Beschichtung in den bestrahlten Bereichen gehärtet, und beim anschließenden Entwickeln werden nur die nicht bestrahlten Bereiche entfernt.

Wenn der verwendete Sensibilisator UV- oder VIS-Strahlung absorbiert, das heißt Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von 300 bis 750 nm merklich absorbiert, und vorzugsweise in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum in seinem Absorptionsspektrum aufweist, kann die bildweise Bestrahlung mit üblichen Lampen, wie Kohlenstoffbogenlampen, Quecksilberlampen, Xenonlampen und Metallhalogenidlampen oder dem Fachmann bekannten Lasern bzw. Laserdioden, für diese Wellenlängen, erfolgen. Eine Laserstrahlung ist digital über einen Computer kontrollierbar, d.h. sie kann entweder ein- oder ausgeschaltet werden, so dass eine bildmäßige Belichtung der Elemente über eine digitalisierte Informationsspeicherung im

Computer möglich wird. Im Falle von Lithographie-Druckplattenvorläufern spricht man deshalb von sogenannten computer-to-plate (CTP) Druckplatten.

Wenn der verwendete Sensibilisator IR-Strahlung absorbiert, das heißt Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von mehr als 750 bis 1200 nm merklich absorbiert, und vorzugsweise in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum in seinem Absorptionsspektrum aufweist, kann die bildweise Bestrahlung mit IR-Strahlungsquellen erfolgen. So können erfindungsgemäße IR-empfindliche Elemente zum Beispiel mit Hilfe von Halbleiterlasern oder Laserdioden, die im Bereich von ca. 800 bis 1200 nm emittieren, bebildert werden.

Die bildmäßig belichteten Elemente wie Druckplattenvorläufer werden dann mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt, wobei die belichteten Stellen auf dem Träger verbleiben und die unbelichteten Stellen entfernt werden.

Nach dem bildmäßigen Belichten des Elements kann es in einer besonderen Ausführungsform kurzzeitig auf 85 bis 135°C erwärmt werden, um eine noch vollständigere Aushärtung der belichteten Bereiche zu erreichen; vorzugsweise wird die Erwärmung nach dem Belichten aber vor dem Entwickeln durchgeführt, aber auch eine Erwärmung nach dem Entwickeln ist möglich. Dazu ist nur eine Verweilzeit, abhängig von der angewendeten Temperatur, zwischen 20 bis 100 Sekunden notwendig. Im Anschluß wird das Element dann in der dem Fachmann bekannten Weise entwickelt.

Wenn es sich bei den erfindungsgemäß entwickelten Elementen um Druckplatten handelt, werden sie nach dem Entwickeln üblicherweise mit einem Konservierungsmittel („Gummierung“) behandelt. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, wie z.B. Polyvinylalkohol oder Dextrine, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

Bei den strahlungsempfindlichen Elementen der vorliegenden Erfindung kann es sich zum Beispiel um Vorläufer von Druckplatten, wie Lithographie-Druckplatten, Photomasken oder Leiterplatten, handeln.

Durch die Verwendung der mercapto-funktionalisierten, radikalisch polymerisierbaren Monomere kann die Strahlungsempfindlichkeit erheblich verbessert werden. Bei IR-empfindlichen erfindungsgemäßen Elementen kann die Empfindlichkeit, verglichen mit Elementen, die keine solchen SH-Monomere enthalten, um 50 bis 100 % verbessert werden. Bei IR-empfindlichen Elementen kann diese Steigerung der Empfindlichkeit manchmal auf Kosten der Lagerstabilität gehen. Das Problem der Lagerstabilität kann aber durch gleichzeitige Verwendung einer wie vorstehend beschriebenen Polycarbonsäure behoben werden; auch in einem solchen Fall ist die Empfindlichkeit deutlich verbessert (um etwa 25 bis 50 %). Bei UV-empfindlichen erfindungsgemäßen Elementen kann die Empfindlichkeit um etwa 20 bis 60 % gesteigert werden.

Die Erfindung wird anhand den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Herstellungsbeispiel 1

(basierend auf US 6,569,603)

2-Thio(4-ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol

75 g (0,5 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (erhältlich von Aldrich) wurden in 300 ml Methanol dispergiert und die Suspension unter Kühlung von außen mit Eis auf 5°C abgekühlt. Dann wurden 50,5 g (0,5 mol) Triethylamin unter Rühren zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10°C gehalten wurde. Es wurde eine klare, leicht gefärbte Lösung erhalten, zu der 76,3 g (0,5 mol) 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Aldrich) unter Rühren tropfenweise innerhalb von 15 min zugegeben wurden. Dann wurde die Lösung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert wurde, mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen 1 Tag bei 40°C getrocknet wurde. Ausbeute: 103 g (77,4 %).

Zur Reinigung wurden 80 g des isolierten und getrockneten Produkts in einer Lösung von 16,8 g Kaliumhydroxid in 350 ml Wasser gelöst. Der kleine unlösliche Teil wurde durch Filtration entfernt und die verbleibende klare Lösung unter Rühren und Kühlen mit 30 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Der gebildete Niederschlag

wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen 1 Tag bei 40°C getrocknet.

Elementaranalyse:

berechnet in %		gefunden in %	
C	49,62	C	49,36
H	3,79	H	3,91
N	10,52	N	10,50
S	36,06	S	36,22

IR-Daten (cm^{-1}):

3073, 2892, 1628

Herstellungsbeispiel 2

2-Thio(4-(methylocrotonato)-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol

15 g (0,1 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (erhältlich von Aldrich) wurden in 60 ml Methanol dispergiert und die Suspension unter Kühlung von außen mit Eis auf 5°C abgekühlt. Danach wurden unter Rühren 10,1 g (0,1 mol) Triethylamin zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10°C gehalten wurde. Zu der erhaltenen klaren, schwach gefärbten Lösung wurden tropfenweise 23,3 g (0,1 mol) Methyl-4-bromcrotonat (80 Gew.% Gehalt an reinem Produkt, erhältlich von Lancaster) unter Rühren innerhalb von 15 min zugegeben. Dann wurde die Lösung 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und unter Rühren 40 ml Wasser zugegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen 1 Tag bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 23,7 g (85,9 %).

IR-Daten (cm^{-1}):

3053, 2855, 1703, 1655

Schmelzpunkt: 100-102 °C

Herstellungsbeispiel 3

2-Thio(4-(ethenyl)benzyl-4,6-dimercapto-1,3,4-triazin

18,6 g (0,1 mol) Trithiocyanursäure (erhältlich von Aldrich) wurden in 70 ml Methanol dispergiert und die Suspension unter Kühlung von außen mit Eis auf 5°C abgekühlt. Danach wurden unter Rühren innerhalb von 30 min 10,1 g (0,1 mol) Triethylamin zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10°C gehalten wurde. Zu der erhaltenen gelblichen Suspension wurden unter Rühren 15,3 g (0,1 mol) 4-Chlormethylstyrol (erhältlich von Aldrich) innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung wurde dann 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen 1 Tag bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 25,5 g (84,4 %)

IR-Daten (cm^{-1}):

3035, 2901, 1627

Herstellungsbeispiel 4

2-Thiobenzyl-5-mercaptop-1,3,4-thiadiazol

30 g (0,2 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (erhältlich von Aldrich) wurden in 120 ml Methanol dispergiert und die Suspension unter Kühlung von außen mit Eis auf 5°C abgekühlt. Danach wurden unter Rühren 20,2 g (0,2 mol) Triethylamin zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 5 und 10°C gehalten wurde. Zu der erhaltenen klaren, leicht gefärbten Lösung wurden unter Rühren innerhalb von 15 min 25,2 g (0,2 mol) Benzylchlorid (erhältlich von Aldrich) zugetropft. Die Lösung wurde dann 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und unter Rühren 70 ml Wasser zugegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen 1 Tag bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 47 g (91,1 %)

Zur Reinigung wurden 36 g des isolierten und getrockneten Produkts in einer Lösung von 8,4 g Kaliumhydroxid in 150 ml Wasser gelöst. Der kleine unlösliche Teil wurde durch Filtration entfernt und die verbleibende klare Lösung unter Rühren und Kühlen mit 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Der gebildete Niederschlag

wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen 1 Tag bei 40°C getrocknet.

Schmelzpunkt: 112-115 °C

Beispiel 1

Eine Beschichtungslösung wurde aus folgenden Komponenten hergestellt:

6,3 g Ioncrl 683® (Acrylsäurecopolymer der Firma SC Johnson & Son Inc. mit einer Säurezahl von 175 mg KOH/g)

9,0 g AC 50® (Methacrylsäurecopolymer der Firma PCAS/Frankreich mit einer Säurezahl von 48 mg KOH/g, 70 Gew.% Lösung in Ethylenglykolmonomethylether)

16,8 g einer 80%igen Lösung eines Urethanacrylats in Methylethylketon, hergestellt durch Reaktion von 1-Methyl-2,4-bis-isocyanatobenzol (Desmodur N100® der Firma Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythritoltriacrylat; Doppelbindungsgehalt 0,5 Doppelbindungen/100 g bei vollständigem Umsatz der Isocyanatgruppe

1,4 g Dipentaerythritolpentaacrylat

1,8 g 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol von Herstellungsbeispiel 1

2,5 g 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin

0,4 g Basonyl Violet 610 (Basic Violet 3, C.I.42555, erhältlich von Bayer)

0,45 g 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid

Die genannten Bestandteile wurden unter Rühren in 200 ml eines Gemisches, bestehend aus

90 Vol.-Teilen 1-Methoxy-2-propanol und

10 Vol.-Teilen Aceton

gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wurde sie auf eine elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie, die mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht 4 min bei 90°C getrocknet. Das Trockengewicht der erhaltenen IR-empfindlichen Schicht betrug etwa 1,4 g/m².

Anschließend wurde in analoger Weise eine Sauerstoffsperrschicht von 2,0 g/m² Trockenschichtgewicht durch Beschichten mit einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

7,5 g Polyvinylimidazol

42,5 g Polyvinylalkohol (Airvol 203® der Firma Airproducts; 12 Gew.% Restacetylgruppen)

170 g Wasser

Die Trocknung erfolgte 5 min bei 90°C.

Der auf diese Weise hergestellte Druckplattenvorläufer wurde dann mit einem Trendsetter 3244 der Firma Creo/Scitex mit einer 830 nm Laserdioden belichtet (20 W Kopf, 3 W, verschiedene Trommelgeschwindigkeiten). Für die Bebilderung wurde ein UGRA/FOGRA Postscript-Teststreifen Version EPS verwendet, der verschiedene Elemente zur Beurteilung der Qualität von Kopien umfasst.

Der belichtete Plattenvorläufer wurde in einem Mercury News Prozessor (Kodak Polychrome Graphics LLC) verarbeitet, der mit einer Vorerwärmsektion, einer Vorwaschsektion, einer Entwicklungssektion vom Tauchtyp, einer Sektion zum Spülen mit Wasser, einer Gummierungssektion und einer Trocknersektion ausgestattet war. Der Prozessor wurde mit Entwickler 980 von Kodak Polychrome Graphics LLC befüllt. Es wurden die folgenden Parameter festgelegt:

Geschwindigkeit: 120 cm/min

Vorerhitzen: 630 Digits

Vorwaschvolumen: 0,5 l/m² Platte

Temperatur des Entwicklungsbades: $23 \pm 1^\circ\text{C}$

Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Bereiche auf der Platte, während die unbelichteten Bereiche komplett von dem Entwickler entfernt worden sind.

Die folgenden Kriterien wurden zur Beurteilung der Kopien nach dem Erhitzen und Entwickeln verwendet: die Qualität von 1-Pixelementen, die optische Dichte von Schachbrettmustern von Pixelelementen und die optische Dichte von Vollflächen. Zur Bestimmung des Kontrasts und der Dichte von Vollflächen und Rasterpunkten wurde ein D19/D196 Densitometer (Gretag-McBeth Colour Data Systems, Großbritannien) verwendet.

Die Ergebnisse bezüglich der Energieanforderungen zeigten, dass eine Belichtungsenergie von 31 mJ/cm^2 für eine gute Reproduktion von Vollflächen ausreichend war und für 1-Pixelemente eine Energie von 40 mJ/cm^2 ausreichend war.

Eine mit 40 mJ/m^2 belichtete Platte wurde in eine Bogenoffset-Druckmaschine eingespannt und mit konventioneller Druckfarbe zum Drucken verwendet. Die Bildbereiche nahmen die Druckfarbe ohne Probleme an, und die Papierkopien zeigten in den Hintergrundbereichen kein Tönen. Nach 130.000 Kopien hoher Qualität wurde das Drucken gestoppt, die Platte hätte jedoch für weitere Drucke verwendet werden können.

Beispiel 2

Die Beschichtungslösung von Beispiel 1 wurde modifiziert, indem 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid durch 0,45 g IRT Farbstoff (erhältlich von Showa Denko K.K., Japan) ersetzt wurde, bei welchem es sich um einen Polymethinfarbstoff handelt und durch Ersetzen von 1,8 g 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol von Herstellungsbeispiel 1 durch 1,85 g 2-(4-Ethenyl)benzyl-4,6-dimercapto-1,3,4-triazin von Herstellungsbeispiel 3. Die erhaltene Zusammensetzung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht, be-

lichtet und entwickelt. Die folgenden Belichtungsenergien waren für eine gute Reproduktion nötig:

32 mJ/m² für Vollflächen und
42 mJ/m² für 1-Pixelemente.

Beispiel 3

Die Beschichtungslösung von Beispiel 1 wurde modifiziert, indem 1,8 g 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol durch 1,8 g 2-(4-(Methylcrotonato))-5-mercapto-1,3,4-thiazol von Herstellungsbeispiel 2 ersetzt wurde. Die Beschichtungszusammensetzung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht, belichtet und entwickelt. Es waren die folgenden Belichtungsenergien für eine gute Reproduktion nötig:

34 mJ/cm² für Vollflächen und
45 mJ/cm² für 1-Pixelemente

Beispiel 4

Die Beschichtungslösung von Beispiel 1 wurde modifiziert durch die Zugabe von 0,45 g Anilindiessigsäure (erhältlich von Synton, Deutschland) und Weglassen von 1,4 g Dipentaerythritpentaacrylat. Die Beschichtungszusammensetzung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht, belichtet und entwickelt. Die folgenden Belichtungsenergien waren für eine gute Reproduktion nötig:

56 mJ/cm² für Vollflächen und
79 mJ/cm² für 1-Pixelemente

Um die Lagerstabilität der Platten zu untersuchen, wurde ein Schnelltest mit simulierter Alterung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Druckplattenvorläufer entweder in einem Inkubator auf 60°C für 15 Stunden erhitzt (im Folgenden als trocken-gealterter Plattenvorläufer bezeichnet) oder in einer Klimakammer 7 Tage bei

einer Temperatur von 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % (im Folgenden als feucht-gealterter Vorläufer bezeichnet) aufbewahrt. Dann wurden die IR-Empfindlichkeit und die Druckergebnisse dieser Vorläufer wie vorstehend beschrieben untersucht. Die unbelichteten Bereiche beider Typen von gealterten Vorläufern konnten mit dem Entwickler vollständig entfernt werden. Die Ergebnisse bezüglich der Energieanforderungen zeigten, dass für die Reproduktion von Vollflächen im Falle von trocken-gealterten Vorläufern eine Belichtungsenergie von 61 mJ/cm² nötig war und 66 mJ/cm² im Fall von feucht-gealterten Vorläufern. Eine gute Reproduktion von 1-Pixelementen erforderte 84 mJ/cm² (trocken-gealtert) und 92 mJ/cm² für feucht-gealterte Vorläufer.

Die aus feucht-gealterten und trocken-gealterten Vorläufern hergestellten Druckplatten Druckplatten, die mit der vorstehenden Belichtungsenergie bestrahlt worden waren, wurden in eine Bogenoffsetmaschine eingespannt und zum Drucken verwendet. Die Bildbereiche nahmen die Druckfarbe ohne Probleme an, und die Papierkopien zeigten in den Nicht-Bildbereichen keinerlei Tönen. Nach 130.000 hochwertigen Kopien wurde das Drucken gestoppt, beide Platten hätten jedoch für weitere Abzüge verwendet werden können.

Beispiel 5

Eine elektrochemisch (in HCl) aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen und nach dem Trocknen mit einer aus den folgenden Komponenten hergestellten Beschichtungslösung beschichtet.

- 2,1 g einer 30%igen Lösung eines Terpolymers hergestellt durch Polymerisation von 470 Gewichtsteilen Styrol, 336 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 193 Gewichtsteilen Methacrylsäure in 1-Methoxy-2-propanol
- 2,0 g 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol von Herstellungsbeispiel 1
- 6,9 g einer 80%igen Methylethylketon-Lösung eines Urethanacrylats hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® (erhältlich von Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacrylat; Doppelbindungsgehalt: 0,5 Dop-

pelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen komplett mit den Hydroxygruppen enthaltenen Acrylaten abreagiert haben

- 0,8 g Ditrिमethylolpropantetraacrylat
- 4,4 g einer Dispersion in 1-Methoxy-2-propanol enthaltend 10 Gew.-% Kupferphthalocyanin und 5 Gew.-% eines Polyvinylacetal-Bindemittels enthaltend 39,9 mol% Vinylalkoholgruppen, 1,2 mol% Vinylacetatgruppen, 15,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure
- 1,0 g 1,4-Dihydro-2,6-dimethyl-3,5-di(methoxycarbonyl)-4-phenylpyridin
- 0,75 g 2,2-Bis(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2'H-[1,2]-biimidazol
- 115 ml 1-Methoxy-2-propanol
- 90 ml Methanol
- 130 ml Methylethylketon

Die Lösung wurde filtriert, auf den lithographischen Träger aufgebracht und die Beschichtung 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 1,6 g/m².

Die erhaltenen Proben wurden mit der in Beispiel 1 beschriebenen Deckschicht versehen; die Deckschicht wies nach dem Trocknen bei 90°C für 4 Minuten ein Trockenschichtgewicht von etwa 2 g/m² auf.

Der Druckplattenvorläufer wurde mit einer Ga-dotierten MH-Lampe mit einer Energie von 3,4 mJ/cm² in einem Vakuumrahmen belichtet, wobei ein Graukeil mit einer Dichte im Bereich von 0,15 bis 1,95 verwendet wurde, dessen Dichteinkremente 0,15 betrugen (UGRA Keil).

Unmittelbar nach dem Belichten wurde die Platte für 1 Minute in einem Ofen bei 90°C erhitzt.

Anschließend wurde die belichtete und erhitzte Platte 30 sec mit einem Entwickler 952 von Kodak Polychrome Graphics LLC behandelt.

Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im nassen Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

Es wurden folgende Ergebnisse für die Lichtempfindlichkeit erhalten:

6 Vollstufen bei den eingefärbten Graukeilen.

Stufe 9 nahm als erste keine Farbe an.

Die mit $3,4 \text{ mJ/cm}^2$ bestrahlte und wie vorstehend beschrieben entwickelte Druckplatte wurde in eine Bodenoffsetmaschine eingespannt und unter Verwendung einer abrasiven Druckfarbe (Offset S 7184 von Sun Chemical; enthält 10 % Calciumcarbonat) zum Drucken verwendet. Nach 50.000 Kopien war noch kein Abrieb festzustellen.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch ohne die Zugabe von 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol, und die erhaltene Zusammensetzung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht, bestrahlt und entwickelt. Es war eine Mindestbelichtungsenergie von etwa 300 mJ/cm^2 notwendig, um die maximale Dichte von Vollflächen zu erreichen und etwa 350 mJ/cm^2 für eine gute Reproduktion von 1-Pixelementen. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Abwesenheit einer mercapto-substituierten Monomerverbindung mit ethylenisch ungesättigter Doppelbindung zu einer deutlich niedrigeren Empfindlichkeit führt als bei den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde 2-Benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol von Herstellungsbeispiel 4 anstelle von 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol

verwendet, und die erhaltene Zusammensetzung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht, bestrahlt und entwickelt. Für Vollflächen war eine Mindestenergie von 88 mJ/cm^2 notwendig, für eine gute Reproduktion von 1-Pixelementen waren 120 mJ/cm^2 erforderlich. Dies zeigt, dass bei Verwendung einer mercaptosubstituierten Monomerverbindung ohne ethylenisch ungesättigte Doppelbindung anstelle einer mercaptosubstituierten Monomerverbindung mit ethylenisch ungesättigter Doppelbindung eine deutlich niedrigere Empfindlichkeit erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 5 wurde ohne die Zugabe von 2-(4-Ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol wiederholt, und die erhaltene Zusammensetzung wurde, wie in Beispiel 5 beschrieben, auf den lithographischen Träger aufgebracht, belichtet, erhitzt und entwickelt. Die erhaltenen Ergebnisse für die Lichtempfindlichkeit waren wie folgt:

3 Vollstufen des eingeschwärzten Graukeils,
Stufe 6 nahm als erste keine Druckfarbe an.

Dies zeigt, dass bei Abwesenheit einer mercaptosubstituierten Monomerverbindung mit ethylenisch ungesättigter Doppelbindung eine viel niedrigere Lichtempfindlichkeit erhalten wird als mit den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

Kodak Polychrome Graphics GmbH
Case: 01296
u. Z.: H 3036 DE

Patentansprüche

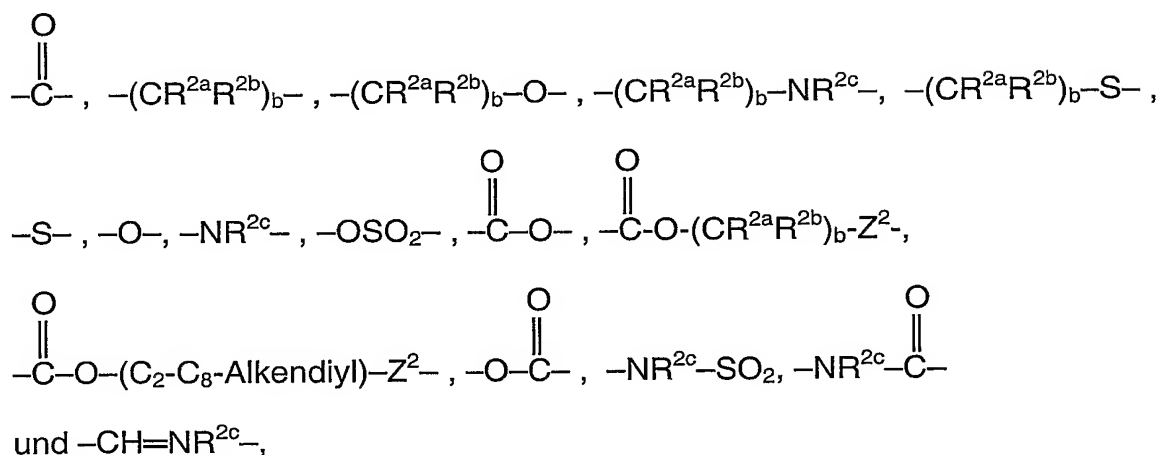
1. Strahlungsempfindliches Element umfassend

- a) einen unbehandelten oder vorbehandelten Träger und
- b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens ein polymeres Bindemittel, das in wässrig alkalischem Entwickler löslich oder quellbar ist;
 - (ii) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer, das mindestens eine nicht-aromatische C—C-Doppelbindung und mindestens eine SH-Gruppe im Molekül enthält; und
 - (iii) einen strahlungsempfindlichen Initiator oder ein Initiatorsystem für radikalische Polymerisation.

2. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei Komponente (ii) folgende Formel (I) aufweist:



wobei jedes R^{1a} , R^{1b} und R^{1c} unabhängig aus H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Aryl, Halogen, CN und COOR^{1d} ausgewählt wird, wobei R^{1d} H, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl oder Aryl ist; und
Z ein aliphatischer, aromatischer, heterocyclischer oder heteroaromatischer Spacer ist oder eine Kombination von zwei oder mehreren davon, wobei Z gegebenenfalls ein oder mehrere weitere SH-Gruppen enthalten kann und/oder ein oder mehrere weitere nicht-aromatische C—C-Doppelbindungen; und
jedes Z^1 unabhängig ausgewählt wird aus einer Einfachbindung,



wobei R^{2a} , R^{2b} und R^{2c} unabhängig voneinander aus H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und Aryl ausgewählt werden, Z^2 ausgewählt wird aus Einfachbindung, O, S und NR^{2c} , b eine ganze Zahl von 1 bis 10 und c eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

3. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 2, wobei R^{1a} ausgewählt wird aus H, CH_3 und COOH ,
 R^{1b} und R^{1c} unabhängig voneinander H, CH_3 oder $-\text{COOCH}_3$ sind,
 R^{1d} für H, CH_3 oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ steht,

Z^1 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$ oder $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ist,

c gleich 1 ist,

Z eine Phen-1,4-diylgruppe oder 1,3,5-Thiadiazol-2,5-diylgruppe ist,

R^{2a} , R^{2b} und R^{2c} unabhängig voneinander H oder CH_3 sind, und

b für 1 oder 2 steht.

4. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente (ii) 2 SH-Gruppen und eine nicht-aromatische C-C-Doppelbindung pro Molekül enthält.
5. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente (ii) eine SH-Gruppe und zwei oder mehr nicht-aromatische C-C-Doppelbindungen pro Molekül enthält.

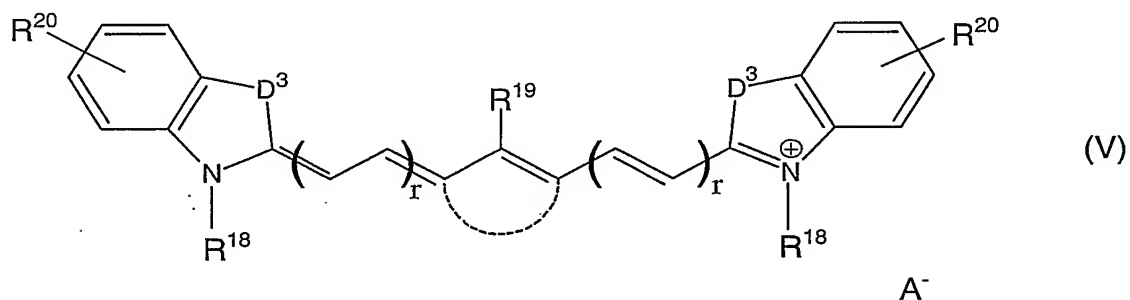
6. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei Komponente (ii) um mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus

2-Thio(4-ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol
 2-Thio(4-methylcrotonato)- 5-mercapto-1,3,4-thiadiazol
 2-Thio(4-ethenyl)benzyl-4,6-dimercapto-1,3,4-triazin
 2,4-Di-thio(4-ethenyl)benzyl-6-mercapto-1,3,4-triazin
 2-Thio(4-methacroylmethylen)benzyl-5-mercapto-1,3,5-thiadiazol
 3-Thio(4-ethenyl)benzyl-5-mercapto-1,2,4-triazol und
 4-Methacrylato-thiophenol
 handelt.

7. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer ohne SH-Gruppen enthält.
8. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens ein Additiv, ausgewählt aus oberflächenaktiven Substanzen, Kontrastfarbstoffen und -pigmenten, Weichmachern und Belichtungsindikatoren enthält.
9. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Beschichtung ein Initiatorsystem umfasst, umfassend mindestens einen IR-Absorber, der Strahlung aus dem Bereich von mehr als 750 bis 1200 nm absorbieren kann, und mindestens einen Coinitiator, ausgewählt aus polyhalogenalkyl-substituierten Verbindungen, Oniumverbindungen und Gemischen aus polyhalogenalkyl-substituierter Verbindung und Oniumverbindung.
10. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 9, wobei der IR-Absorber aus der Klasse der Triarylfarbstoffe, Thiazoliumfarbstoffe, Indoliumfarbstoffe, Oxazoliumfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Polyanilinfarbstoffe, Polypyrrolfarbstoff-

fe, Polythiophenfarbstoffe und Phthalocyaninfarbstoffe und -pigmente ausgewählt ist.

11. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 10, wobei der IR-Absorber ein Cyaninfarbstoff der Formel (V)



ist, wobei

jedes D^3 unabhängig für S, O, NR^{12} oder $C(Alkyl)_2$ steht;

jedes R^{18} unabhängig einen Alkylrest bedeutet;

R^{19} für ein Halogenatom, SR^{12} , OR^{12} oder NR^{12} steht;

jedes R^{20} unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, OR^{12} , SR^{12} oder NR^{12} oder ein Halogenatom steht; R^{20} kann auch benzokondensiert sein;

A^- für ein Anion steht;

--- für einen gegebenenfalls vorhandenen carbocyclischen Fünf oder Sechsring steht;

R^{12} für einen Alkyl- oder Arylrest steht; im Fall von NR^{12} kann ein R^{12} auch H bedeuten;

jedes r unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sein kann.

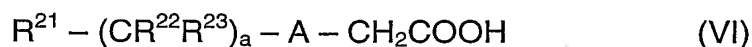
12. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 11, wobei der IR-Farbstoff 2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid, 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumtosylat, 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]-indolium-tosylat oder 2-[2-[2-Chlor-3-[2-ethyl-3H-benz-thiazol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-3-ethyl-benzthiazolium-tosylat ist.

13. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei es sich bei dem Coinitiator um eine polyhalogenalkyl-substituierte Verbindung, ausgewählt aus 2-Phenyl-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, 1,2,3,4-Tetrabrom-n-butan, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-bis(trichlor-methyl)-s-triazin, Tribrommethylphenylsufon, 2,4,6-Tri(trichlormethyl)-s-triazin und 2,4,6-Tri(tribrommethyl)-s-triazin, handelt.
14. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Beschichtung einen Initiator umfasst, der nach der Absorption von UV-Strahlung direkt Radikale bilden kann.
15. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Beschichtung ein Initiatorsystem umfasst, welches mindestens einen Sensibilisator, der Strahlung aus dem Bereich von 300 bis 750 nm absorbieren kann, und mindestens einen Coinitiator, der Strahlung aus dem Bereich von 300 bis 750 nm selbst nicht absorbieren kann, aber der zusammen mit dem Sensibilisator Radikale erzeugen kann, umfasst.
16. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 15, wobei der Sensibilisator ausgewählt wird aus 1,4-Dihydropyridinen, Oxazolen, Bisoxazolen und deren Analogen, Coumarinen und Metallocenen.
17. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 15 oder 16, wobei der Coinitiator ausgewählt wird aus Aminen, Oniumsalzen, N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; N-Aryl-, S-Aryl- oder O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom der Aryleinheit gebun-

den ist; einem Hexaarylbiimidazol und polyhalogenalkyl-substituierten Verbindungen.

18. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens eine Polycarbonsäure enthält.
19. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 18, wobei die Polycarbonsäure die Formel (VI) aufweist:

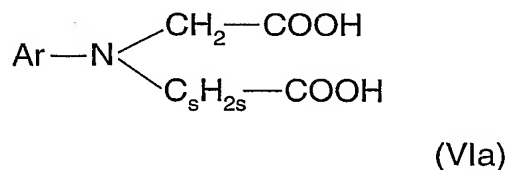


wobei

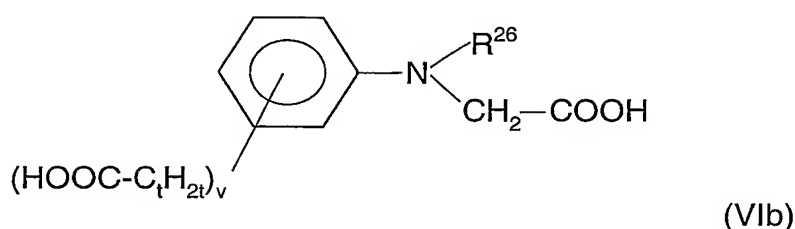
A ausgewählt wird aus O, S oder NR^{24} , wobei R^{24} für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - C_6 -Alkylrest, eine CH_2CH_2COOH Gruppe oder einen C_1 - C_5 -Alkylrest substituiert mit $-COOH$ steht;

R^{21} , R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, C_1 - C_6 -Alkylrest, substituierten oder unsubstituierten Arylrest, $-COOH$ oder $NR^{25}CH_2COOH$, wobei R^{25} ausgewählt ist aus $-CH_2COOH$, $-CH_2OH$ und $-(CH_2)N(CH_2)COOH$; und
a 0, 1, 2 oder 3 ist.

20. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 19, wobei die Polycarbonsäure eine Verbindung der Formel (VIa)



wobei Ar für einen ein- oder mehrfach substituierten oder unsubstituierten Arylrest steht und s eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, oder eine Verbindung der Formel (VIb) ist,



wobei R^{26} für ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_6 -Alkylrest steht, und t und v jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten.

21. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumplatte oder -folie handelt.
22. Strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 21, wobei der Aluminiumträger vor der Beschichtung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.
23. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 22, wobei sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht eine sauerstoffsperrende Deckschicht befindet.
24. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 23, wobei das polymere Bindemittel eine Säurezahl von >70 mg KOH/g Polymer aufweist.
25. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1 bis 24 definiert, umfassend
 - (i) mindestens ein in wässrig alkalischem Entwickler lösliches oder quellbares polymeres Bindemittel,
 - (ii) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer, das mindestens eine nicht-aromatische C-C-Doppelbindung und mindestens eine SH-Gruppe im Molekül enthält,

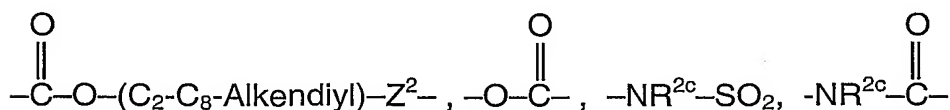
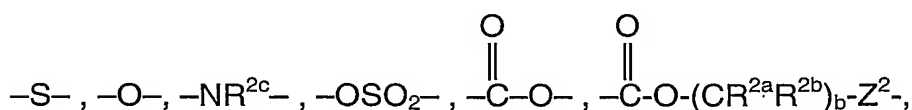
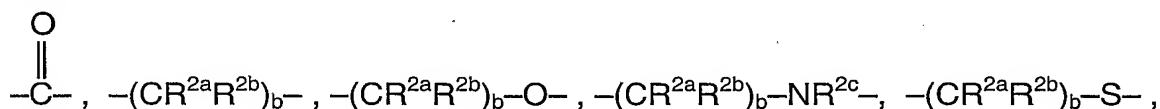
- (iii) einen strahlungsempfindlichen Initiator oder ein Initiatorsystem für radikalische Polymerisation, und
- (iv) ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

26. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 25, wobei die Komponente (ii) die folgende Formel (I) aufweist:



wobei jedes R^{1a} , R^{1b} und R^{1c} unabhängig aus H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkenyl}$, Aryl, Halogen, CN und COOR^{1d} ausgewählt wird, wobei R^{1d} H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkinyl}$ oder Aryl ist; und

Z ein aliphatischer, aromatischer, heterocyclischer oder heteroaromatischer Spacer ist oder eine Kombination von zwei oder mehreren davon, wobei Z gegebenenfalls ein oder mehrere weitere SH-Gruppen enthalten kann und/oder ein oder mehrere weitere nicht-aromatische C-C-Doppelbindungen; und jedes Z^1 unabhängig ausgewählt wird aus einer Einfachbindung,



und $-\text{CH}=\text{NR}^{2c}-$,

wobei R^{2a} , R^{2b} und R^{2c} unabhängig voneinander aus H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und Aryl ausgewählt werden, Z^2 ausgewählt wird aus Einfachbindung, O, S oder NR^{2c} , b eine ganze Zahl von 1 bis 10 und c eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

27. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 25 oder 26, welche außerdem mindestens ein Additiv ausgewählt aus oberflächenaktiven Substanzen, Kontrastfarbstoffen und -pigmenten, Weichmachern und Belichtungsindikatoren enthält.
28. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 25 bis 27, welche außerdem mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer ohne SH-Gruppen enthält.
29. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 25 bis 28, umfassend ein Initiatorsystem, umfassend mindestens einen IR-Absorber, der Strahlung aus dem Bereich von mehr als 750 bis 1200 nm absorbieren kann, und mindestens einen Coinitiator, ausgewählt aus polyhalogenalkylsubstituierten Verbindungen, Oniumverbindungen und Gemischen davon.
30. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 25 bis 28, umfassend einen Initiator, der nach der Absorption von UV-Strahlung direkt Radikale bilden kann.
31. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 25 bis 28, umfassend ein Initiatorsystem, umfassend mindestens einen Sensibilisator, der Strahlung aus dem Bereich von 300 bis 750 nm absorbieren kann, und mindestens einen Coinitiator, der Strahlung aus dem Bereich von 300 bis 750 nm selbst nicht absorbieren kann, aber der zusammen mit dem Sensibilisator Radikale erzeugen kann.
32. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 29, außerdem umfassend mindestens eine Polycarbonsäure.
33. Verfahren zur Herstellung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 24 definierten strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:
 - (a) Bereitstellen eines unbehandelten oder vorbehandelten Trägers,

- (b) Aufbringen einer wie in einem der Ansprüche 25 bis 32 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung,
 - (c) Trocknen und
 - (d) gegebenenfalls Aufbringen einer sauerstoffsperrenden Deckschicht und Trocknen.
34. Verfahren zum Bereitstellen eines bebilderten Elements, umfassend:
- (a) Bereitstellen eines strahlungsempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1 bis 24 definiert,
 - (b) bildmäßiges Bestrahlen des Elements mit einer Wellenlänge, abgestimmt auf den verwendeten Initiator oder das Initiatorsystem, und
 - (c) anschließendes Entwickeln des in Schritt (b) erhaltenen Elements mit einem wässrig alkalischen Entwickler.
35. Verwendung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren oder Oligomeren, die mindestens eine nicht-aromatische C—C-Doppelbindung und mindestens eine SH-Gruppe im Molekül enthalten zur Steigerung der Strahlungsempfindlichkeit von strahlungsempfindlichen Beschichtungen.
36. Verwendung gemäß Anspruch 35, wobei es sich bei der strahlungsempfindlichen Beschichtung um die Beschichtung eines Lithographie-Druckplattenvorläufers handelt.

Kodak Polychrome Graphics GmbH
Case: 01296
u. Z.: H 3036 DE

Zusammenfassung

Strahlungsempfindliches Element umfassend

- a) einen unbehandelten oder vorbehandelten Träger und
- b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens ein in wässrig alkalischem Entwickler lösliches oder quellbares polymeres Bindemittel
 - (ii) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer, das mindestens eine nicht-aromatische C=C-Doppelbindung und mindestens eine SH-Gruppe im Molekül enthält, und
 - (iii) einen strahlungsempfindlichen Initiator oder ein Initiatorsystem für radikalische Polymerisation.